This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

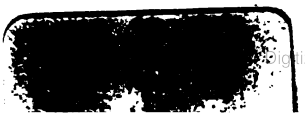
Digitized by Google

L Soc 1626,22

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

C 174

MÉMOIRES

DE LA SOCIÉTÉ DES

SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

Sc 5
2

Digitized by Google

Digitized by Google

MÉMOIRES

DE LA SOCIÉTÉ

DES SCIENCES

PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

5e SÉRIE

TOME II

PARIS

GAUTHIER-VILLARS & FILS

IMPRIMEURS-LIBRAIRES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES, SUCCESSEURS DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

A BORDEAUX

CHEZ FERET ET FILS, LIBRAIRES

15, cours de l'Intendance, 15

1896

Digitized by Google

L Soc 1626.22

HARVARD COLLEGE LIBRARY
DEGRAND FUND
Dec 30, 1926

Digitized by Google

THÉORIE THERMODYNAMIQUE

DE LA VISCOSITÉ, DU FROTTEMENT

ET

DES FAUX ÉQUILIBRES CHIMIQUES

PAR P. DUHEM

PROFESSEUR DE PHYSIQUE THÉORIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

INTRODUCTION.

§ 1. *Des faux équilibres.*

La loi dominante de la mécanique chimique actuelle est la *loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température;* entrevue par Lavoisier et Laplace (1), puis laissée pendant près d'un siècle dans un profond oubli, elle a été retrouvée par J. Moutier (2), puis énoncée d'une manière précise par M. J.-H. Van t'Hoff (3); nous avons montré comment on pouvait la rattacher à la notion de stabilité de l'équilibre au moyen des principes de la thermodynamique (4).

(1) Lavoisier et Laplace, *Mémoire sur la chaleur* (*Mémoires de l'Académie des Sciences pour l'année 1780*, pp. 387-388. Paris, 1784).

(2) J. Moutier, *Bulletin de la Société Philomathique*, 3e série, t. I, p. 30 et p. 96, 1877.

(3) J.-H. Van t'Hoff, *Études de dynamique chimique*, p. 161. Amsterdam, 1884.

(4) P. Duhem, *Sur le déplacement de l'équilibre* (*Annales de la Faculté des sciences de Toulouse*, t. IV, N., 1890). — *Commentaire aux principes de la thermodynamique*, 3e partie (*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. X, p. 203, 1894).

Digitized by Google

On connaît l'énoncé de cette loi :

Un système est en équilibre stable à une température donnée, sous l'influence d'actions extérieures qui admettent un potentiel. On élève la température d'une quantité infiniment petite; le système éprouve une modification infiniment petite qui le fait passer à un nouvel état d'équilibre; si cette modification se produisait à température constante, elle absorberait de la chaleur.

Cette loi renversait toutes les idées qui avaient eu cours jusque-là sur les relations de la chaleur et de l'action chimique.

Comment s'opposent, au point de vue chimique, les actions qui dégagent de la chaleur et les actions qui en absorbent?

Au commencement du siècle, on admettait que toute action qui dégage de la chaleur est une combinaison, que toute action qui absorbe de la chaleur est une décomposition.

La découverte, due à P.-A. Favre, des combinaisons endothermiques ruina cette manière de voir et prépara la découverte, faite en 1854 par M. J. Thomsen, du *Principe du travail maximum;* d'après ce principe, une réaction qui dégage de la chaleur peut seule se produire directement; une réaction qui absorbe de la chaleur ne peut se produire directement; elle ne devient possible que par le concours simultané d'une réaction qui dégage plus de chaleur que la première n'en absorbe.

Par la loi du déplacement de l'équilibre, l'opposition entre les réactions qui dégagent de la chaleur et les réactions qui en absorbent se présente sous une troisième forme : Les combinaisons exothermiques se forment directement à basse température et se décomposent spontanément à haute température; au contraire, les combinaisons endothermiques se décomposent directement à basse température et se forment spontanément à température élevée. La première partie de cette règle est conforme aux résultats des recherches de H. Sainte-Claire Deville, recherches qui ont mis en évidence la dissociation de l'eau, de l'acide sulfureux, de l'acide chlorhydrique, de l'acide

Digitized by Google

carbonique, de l'oxyde de carbone, aux températures très élevées; la seconde est conforme aux recherches de H. Sainte-Claire Deville et Debray, de MM. Troost et Hautefeuille, de M. Ditte, de H. Debray et M. Joly, qui ont effectué, aux températures élevées, la synthèse de l'oxyde d'argent, de l'ozone, de l'acide sélénhydrique, de l'acide hyperruthénique, tous corps décomposables, avec dégagement de chaleur, aux températures inférieures à celles qui provoquent leur formation.

Cette loi du déplacement de l'équilibre est demeurée fort longtemps méconnue; si cette loi a été si difficile à découvrir, c'est qu'elle est contredite dans un nombre immense de cas particuliers; c'est qu'elle est une loi incomplète et que la thermodynamique classique, dont elle est une suite logique, est elle-même une science incomplète, en désaccord avec un nombre immense de faits d'expérience.

Examinons quelques-unes de ces contradictions entre la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température et les expériences les plus certaines de la chimie.

L'eau gazeuse se forme, aux dépens de l'oxygène et de l'hydrogène, avec un dégagement de chaleur considérable; si donc nous envisageons un système chimique qui renferme les éléments de l'eau et si nous l'échauffons soit sous volume constant, soit sous pression constante, nous devons, d'après la loi du déplacement de l'équilibre, observer les phénomènes suivants :

A basse température, la plus grande partie des gaz en expérience sera à l'état de vapeur d'eau; au fur et à mesure que la température s'élèvera, la quantité de vapeur d'eau contenue dans le système ira en diminuant.

Or, si ces prévisions sont, à température élevée, confirmées par l'expérience, elles sont, au contraire, formellement contredites aux basses températures; au-dessous du rouge sombre, un système renfermant un mélange d'oxygène, d'hydrogène et de vapeur d'eau demeure en équilibre, quelle que soit sa composition, alors même qu'il serait composé d'oxygène et

Digitized by Google

d'hydrogène parfaitement secs; c'est seulement à une température voisine du rouge sombre que ces gaz entrent en combinaison.

De même l'acide carbonique, l'acide sulfureux, se forment avec un fort dégagement de chaleur; dans un système où l'oxygène est chauffé, sous volume constant, en présence du carbone ou du soufre, la proportion d'acide carbonique ou d'acide sulfureux devrait être très grande à basse température et diminuer sans cesse lorsque la température s'élève. Or, aux basses températures, l'oxygène peut être maintenu indéfiniment en présence du carbone ou du soufre sans entrer en combinaison avec ces corps; c'est seulement au rouge que cette combinaison s'effectue; à partir de cette température, les systèmes dont il s'agit se conforment à la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température.

Nous pourrons multiplier à l'infini ces exceptions opposées par des combinaisons exothermiques à la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température.

Les combinaisons endothermiques fournissent des contradictions analogues.

L'oxyde d'argent se forme avec absorption de chaleur aux dépens de l'oxygène et de l'argent; prenons un système qui, sous volume invariable, renferme de l'oxygène, de l'argent, de l'oxyde d'argent; dans un tel système, il devrait y avoir d'autant moins d'oxygène, d'autant plus d'oxyde d'argent, que la température est plus élevée; et, en effet, tandis que l'oxygène n'attaque pas l'argent aux basses températures, l'oxyde d'argent se forme directement à température très élevée, comme l'ont montré Proust, H. Sainte-Claire Deville et Debray, MM. Troost et Hautefeuille; mais, contrairement aux prévisions de la théorie, aux températures inférieures à 100° C, l'oxyde d'argent ne se décompose pas.

L'acide hyperruthénique, si bien étudié par H. Debray et par M. Joly, donne lieu à des remarques analogues; formé avec absorption de chaleur à partir de l'oxygène et du bioxyde de

Digitized by Google

ruthénium, il se forme à haute température par l'action directe de l'oxygène sur le bioxyde de ruthénium, ce qui est conforme à la loi du déplacement de l'équilibre par les variations de température; mais, contrairement à cette loi, ce n'est qu'à partir de 107° C. que l'acide hyperruthénique liquide se décompose en bioxyde de ruthénium et oxygène; au-dessous de cette température, il demeure indécomposable.

On pourrait citer bon nombre de faits du même genre.

Toutes les exceptions que nous venons de signaler, toutes celles, infiniment plus nombreuses, que nous pourrions signaler, présentent un caractère commun:

Lorsque les propositions de la thermodynamique classique font prévoir qu'un système sera en équilibre dans certaines conditions, il demeure, en effet, en équilibre lorsqu'on le place dans ces conditions; mais il peut arriver qu'il demeure effectivement en équilibre dans des conditions où, selon la thermodynamique classique, il devrait subir certaines transformations.

Cette règle générale peut encore s'énoncer de la manière suivante:

Toutes les fois que la thermodynamique classique nous annonce l'impossibilité, pour un corps, de subir une certaine modification, la modification dont il s'agit ne peut, en effet, être réalisée expérimentalement; mais lorsque la thermodynamique classique annonce qu'un corps passera nécessairement d'un état à un autre, il arrive souvent que la modification annoncée ne se réalise pas.

Cette règle a été énoncée, avec une netteté particulière, par J. Moutier (1).

Nous avons proposé (2) de donner le nom de *faux équilibres* aux états d'équilibre qui sont expérimentalement réalisables

(1) J. Moutier, *Bulletin de la Société Philomathique*, séance du 10 janvier 1880. — *Sur quelques relations de la physique et de la chimie* (*Encyclopédie chimique de Frémy*. Introduction, t. II, 1881).

(2) P. Duhem, *Introduction à la mécanique chimique*, Ch. XII. Gand, 1893.

Digitized by Google

bien que la théorie thermodynamique classique les déclare impossibles ; au contraire, nous avons nommé *équilibres véritables* les états d'équilibre prévus par cette théorie ; l'expérience réalise toujours ces derniers états d'équilibre.

Nous nous proposons, dans ce qui va suivre, de développer et de compléter les théories thermodynamiques de telle manière qu'elles rendent compte, par une même analyse, des états de faux équilibre et des états d'équilibre véritable.

Tout d'abord, il est aisé de voir quelle est, parmi les hypothèses sur lesquelles repose la thermodynamique classique, celle qui exclut la possibilité des phénomènes de faux équilibre, celle qui, par conséquent, détermine une contradiction forcée entre les conséquences de la théorie et les faits d'expérience.

Nous avons donné un exposé des principes de la thermodynamique, que nous avons cherché à rendre aussi rigoureux que possible ; au cours de cet exposé, après avoir développé le principe de la conservation de l'énergie, et avant de développer le principe de Carnot, nous avons été amené à formuler l'hypothèse suivante (1) :

Un système, défini par sa température absolue T *et par des variables normales* α, β, ..., λ, *est maintenu en équilibre par des actions extérieures* A, B, ..., L *déterminées,* **sans aucune ambiguïté,** *en fonctions des variables* α, β, ..., λ, T.

Cette détermination est exprimée par des équations :

$$(1)\qquad \begin{cases} A = f_\alpha(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T), \\ B = f_\beta(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ L = f_\lambda(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T). \end{cases}$$

qui sont les *équations d'équilibre* du système.

---

(1) P. Duhem, *Commentaire aux principes de la thermodynamique*, 2e Partie (*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. IX, p. 337, 1893).

Digitized by Google

Ces équations (1), résolues par rapport à α, β, ..., λ, deviennent :

$$(2)\qquad \begin{cases} \alpha = h_A(A, B, \ldots, L, T), \\ \beta = h_B(A, B, \ldots, L, T), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \lambda = h_L(A, B, \ldots, L, T). \end{cases}$$

Les fonctions h_A, h_B, ..., h_L ont, pour un système donné de valeurs de A, B, ..., L, T, un nombre limité ou illimité de déterminations ; mais, alors même qu'à chaque système de valeurs des variables A, B, ..., L, T correspondent des systèmes en nombre illimité de valeurs de fonctions h_A, h_B, ..., h_L, ces systèmes ne forment pas un ensemble continu.

Si donc nous cherchons un système de valeurs des variables α, β, ..., λ qui définisse un état d'équilibre du système matériel lorsqu'on le porte à la température T et qu'on le soumet aux actions extérieures A, B, ..., L, nous pourrons trouver un seul tel système de valeurs ou bien en trouver plusieurs ou bien encore une infinité, mais, dans ce dernier cas, cette infinité de systèmes de valeurs de α, β, ..., λ, *ne définira certainement pas un ensemble continu d'états d'équilibre du système.*

Or, cette supposition est contraire aux propriétés des systèmes qui présentent des états de faux équilibre ; prenons, par exemple, à 200° C., un système qui renferme de la vapeur d'eau et les éléments de cette vapeur d'eau, oxygène et hydrogène, sous la pression invariable de l'atmosphère ; quelle que soit la fraction du système qui a passé à l'état de combinaison, quelle que soit celle qui est demeurée libre, le système est en équilibre ; nous pouvons donc, à la même température de 200° C., sous la même pression d'une atmosphère, observer une infinité d'états d'équilibre du système, *et ces états d'équilibre forment une suite continue.*

Tous les faux équilibres donneraient lieu à des remarques analogues.

Les phénomènes de faux équilibre étant en contradiction avec l'une des hypothèses fondamentales sur lesquelles repose

Digitized by Google

la thermodynamique classique, il n'est plus étonnant que l'on constate la même contradiction entre ces phénomènes et les conséquences de cette théorie.

§ 2. *Analogie des faux équilibres avec les équilibres dus au frottement.*

Les faux équilibres que l'on rencontre en mécanique chimique ont leurs analogues parmi les équilibres purement mécaniques.

Considérons, par exemple, un corps qui glisse sur un plan incliné; d'après les théorèmes de la mécanique classique, ce corps ne peut être en équilibre sous l'action de la pesanteur; en réalité, pour un corps donné et un plan de nature donnée, il y aura équilibre toutes les fois que l'inclinaison du plan sera inférieure à une certaine limite; on dit, pour expliquer cette contradiction, que le corps *frotte* sur le plan et que *la mécanique classique ne tient pas compte du frottement.*

En analysant soit l'exemple que nous venons de donner, soit tout autre exemple d'équilibre où intervient le frottement, on parvient à la règle suivante:

Toutes les fois que la mécanique classique, où l'on fait abstraction du frottement, fait prévoir qu'un état du système étudié est un état d'équilibre, l'expérience confirme cette conclusion; mais il peut arriver que le système soit en équilibre dans des états qui ne sont pas des états d'équilibre pour la mécanique des corps sans frottement.

Cette règle fait éclater aux yeux l'analogie qui existe entre les équilibres mécaniques dus au frottement et les faux équilibres chimiques; l'analogie est d'autant plus profonde que, comme nous l'avons exposé ailleurs (1), la mécanique des corps privés de frottement est un cas particulier de la thermodynamique classique.

---

(1) *Commentaire aux principes de la thermodynamique* (*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. VIII, p. 269. — T. IX, p. 293. — T. X, p. 293).

Digitized by Google

Reprenons l'exemple du corps pesant qui glisse sur un plan incliné; la théorie du frottement enseigne que si l'on désigne par N la pression du corps sur le plan, par f un coefficient positif qui dépend de la nature du corps et de la nature du plan, il faut et il suffit, pour l'équilibre du corps, que la composante de son poids suivant la ligne de plus grande pente du plan ne surpasse pas fN.

Soient P le poids du corps et α l'angle du plan incliné avec le plan horizontal; la pression N a pour valeur $P\cos\alpha$; la composante du poids suivant la ligne de plus grande pente du plan est $P\sin\alpha$; la condition d'équilibre est donc

$$P\sin\alpha \leqq fP\cos\alpha$$

ou

$$\operatorname{tang}\alpha \leqq f.$$

L'analyse de cet exemple ou de tout autre exemple analogue conduit à la règle suivante :

Les conditions d'équilibre d'un système à frottement s'expriment, non par des équations entre les forces agissantes et les variables, mais par des inégalités.

Par conséquent, *lorsque les forces agissantes sont données, l'état d'équilibre du système n'est pas déterminé; mais on peut observer une infinité d'états d'équilibre formant un ensemble continu.*

On voit, par ce qui précède, que l'étude du frottement et l'étude des faux équilibres auront d'étroites analogies, ou, plutôt, qu'elles ne formeront qu'une seule et même étude.

§ 3. *D'une opinion selon laquelle le frottement est purement apparent.*

Examinons, tout d'abord, une opinion très répandue touchant le frottement.

D'après cette opinion, les équations de la mécanique où l'on fait abstraction du frottement sont entièrement générales; mais nous les appliquons, au cours de nos théories, à des corps trop abstraits, à des corps parfaitement rigides, parfai-

Digitized by Google

tement polis, tandis que les corps naturels sont plus ou moins déformables et plus ou moins rugueux; de là des désaccords entre les prévisions de la mécanique et l'expérience; ces désaccords disparaîtraient tous si, au lieu d'appliquer les équations de la mécanique à des abstractions trop simplifiées pour représenter exactement les corps sur lesquels nous expérimentons, nous tenions compte, dans cette application, des rugosités et des déformations des corps naturels. Si donc, pour éliminer ces désaccords, nous introduisons dans les équations de la statique et de la dynamique un terme qu'elles ne renfermaient pas, ce n'est pas que nous regardions ces équations comme incomplètes et imparfaites; c'est seulement pour tenir compte en bloc, par l'introduction de ce terme *fictif*, des actions variées et compliquées qui expliquent le frottement, actions dont l'analyse explicite et détaillée est impossible.

Cette opinion est exposée avec une rare précision dans le plus récent et le plus complet des traités de mécanique parus en France, celui de M. P. Appell (1). « Jusqu'à présent, dit M. Appell, nous avons considéré les corps solides comme parfaitement rigides et parfaitement polis, et nous avons admis que si deux corps en repos ou en mouvement sont en contact par un point et peuvent glisser l'un sur l'autre, leur action mutuelle est normale au plan tangent commun en ce point. Cette hypothèse est contraire à l'expérience: les solides naturels ne sont ni parfaitement rigides, ni parfaitement polis. Quand deux solides naturels sont en contact, le contact n'a jamais lieu en un point unique; les deux corps subissent des déformations, généralement très petites, qui les mettent en contact suivant une petite portion de surface; ces déformations, permanentes si les corps sont en équilibre, sont variables quand les corps glissent l'un sur l'autre; il se produit alors des vibrations moléculaires et il se développe également de la chaleur ou de l'électricité, dont la production absorbe une partie du travail des forces motrices. On a trouvé qu'on peut

(1) P. Appell, *Traité de mécanique rationnelle*, t. I, p. 271. Paris, 1893.

Digitized by Google

introduire ces phénomènes compliqués dans le calcul, en supposant qu'à la réaction normale des deux corps en contact se joigne une réaction tangentielle appelée *frottement*. »

Dans ses *Leçons sur le frottement* (1), qui constituent l'ensemble le plus considérable de recherches analytiques sur cette difficile question, M. P. Painlevé introduit la force de *frottement de glissement* comme une force dont l'intervention dans les équations de la dynamique est logiquement nécessaire, au même titre que la *force de liaison* considérée par la mécanique classique; mais, en ce qui concerne le *frottement de roulement* et le *frottement de pivotement*, M. P. Painlevé s'exprime (2) à peu près exactement dans les termes employés par M. P. Appell au sujet du *frottement de glissement*.

L'opinion que nous venons d'exposer est en grande partie fondée; l'observation la plus vulgaire suffit à montrer qu'une part importante des effets que l'on attribue au frottement provient assurément des rugosités et des déformations des corps en contact; il suffit, pour s'en convaincre, de remarquer que les frottements diminuent au fur et à mesure que l'on prend des corps plus durs et plus polis; mais ces observations ne sauraient cependant nous démontrer que le frottement n'est jamais qu'une apparence, qu'un effet qui s'expliquerait complètement, si l'on pouvait tenir compte des rugosités et des déformations, au moyen des lois de la mécanique classique.

§ 4. *D'une opinion analogue relative aux phénomènes de faux équilibre.*

Une opinion qui, par certains points, se rapproche de la précédente, a été émise par M. J. Willard Gibbs (3) touchant les faux équilibres que nous présente la mécanique chimique. La contradiction que ces faux équilibres manifestent entre les prévisions de la thermodynamique et l'expérience n'aurait pas

(1) P. Painlevé, *Leçons sur le frottement*. Paris, 1895.

(2) P. Painlevé, *loc. cit.*, p. 106.

(3) J. W. Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances (Transactions of the Academy of Connecticut*, vol. III, p. 129 et p. 416).

Digitized by Google

pour cause une imperfection, une insuffisance des principes généraux de la thermodynamique ; elle s'expliquerait par la simplicité exagérée des systèmes fictifs pris comme images des corps réels ; elle disparaîtrait en compliquant quelque peu le système abstrait auquel on applique les formules générales de la thermodynamique.

Pour traiter les équilibres chimiques, on regarde les systèmes que l'on étudie comme formés d'une ou plusieurs masses rigoureusement homogènes dans toute leur étendue, dont les diverses parties n'exercent l'une sur l'autre aucune action ; or, pour se figurer d'une manière satisfaisante les systèmes naturels sur lesquels nous expérimentons, il convient d'adopter un mode de représentation plus compliqué ; les corps qui les composent ont une constitution variable au voisinage des surfaces par lesquelles ils confinent l'un à l'autre ; leurs diverses masses élémentaires exercent les unes sur les autres des actions sensibles seulement à petite distance, mais très énergiques ; ces actions expliquent les phénomènes de capillarité ; ces actions expliquent aussi les phénomènes de faux équilibre, que ne prévoyait pas l'application de la thermodynamique classique à des images trop simplifiées des systèmes naturels.

Cette opinion de M. J. W. Gibbs renferme, assurément, une grande part de vérité ; la considération du terme nouveau que les actions capillaires introduisent dans l'expression du potentiel thermodynamique d'un système rend raison, d'une manière satisfaisante, d'un certain nombre de phénomènes de faux équilibre ; elle montre, par exemple, pourquoi une bulle de vapeur ne peut commencer à se former au sein d'un liquide homogène, tandis que le liquide peut se vaporiser là où préexiste une bulle de vapeur ou de gaz ; ainsi se trouvent expliqués les *retards d'ébullition* (1) que, dès 1871, W. Thomson (2) avait rattachés aux actions capillaires.

---

(1) P. Duhem, *Applications de la thermodynamique aux phénomènes capillaires* (*Annales de l'École normale supérieure*, 3e série, t. II, p. 207, 1885).

(2) W. Thomson, *On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid.* (*Philosophical Magazine*, 4e série, t. XLII, p. 448, 1871).

Digitized by Google

Des considérations semblables de tout point à celles qui rendent compte des retards d'ébullition, expliquent les phénomènes suivants :

Retard à la condensation de la vapeur d'eau comprimée au delà du point de saturation, retard auquel met fin l'introduction de gouttelettes liquides ou de poussières solides.

Sursaturation des dissolutions gazeuses, qui cesse par l'introduction d'une bulle de gaz.

Retard de décomposition de certains composés endothermiques (eau oxygénée, acide azoteux), retard qui cesse par l'introduction d'une bulle gazeuse ou de corps poreux ayant condensé des gaz.

De ces phénomènes, on en doit certainement rapprocher d'autres, qui semblent susceptibles d'une interprétation analogue :

La *surfusion d'un liquide,* qui cesse par l'introduction d'une parcelle du solide à produire.

La *sursaturation d'une dissolution saline,* à laquelle met fin la chute d'une parcelle solide du sel à précipiter ou d'un sel isomorphe.

Le *retard de transformation* d'une forme cristalline en une autre ; par exemple le retard de transformation du soufre monoclinique en soufre rhombique, à la température ordinaire, retard qui cesse par le contact d'une parcelle de soufre rhombique.

C'est également aux actions capillaires que l'on doit attribuer les propriétés des corps hygrométriques [1] et une foule de phénomènes qui s'observent au contact des corps poreux.

En résulte-t-il que tous les phénomènes de faux équilibre doivent s'expliquer de la sorte? Nous l'avons pensé [2], mais notre avis a changé sur ce point.

---

[1] P. Duhem, *Sur les corps hygrométriques* (*Journal de physique,* 2e série, t. V, p. 103, 1886).

[2] P. Duhem, *Introduction à la mécanique chimique,* Chapitre XII, § 4 et § 5. Gand, 1893.

Digitized by Google

§ 5. *Les équations de la mécanique et de la thermodynamique classiques sont-elles générales?*

Beaucoup de faux équilibres sont donc, à n'en pas douter, des faux équilibres apparents; si les faits d'expérience sont en désaccord avec les prévisions de la thermodynamique classique, ce n'est pas que ces dernières soient inexactes ou incomplètes, mais seulement qu'on les a appliquées à des représentations trop simplifiées des corps sur lesquels on opérait.

En est-il de même dans tous les cas? Tous les effets attribués au frottement ou rangés dans la catégorie des faux équilibres doivent-ils s'expliquer par l'emploi des équations classiques de la mécanique et de la thermodynamique, mais en faisant intervenir des complications, inaperçues au premier abord, des systèmes étudiés?

Posée ainsi, la question ne saurait avoir de réponse; on peut toujours admettre que les faux équilibres mécaniques et chimiques s'expliqueront en appliquant les équations de la mécanique et de la thermodynamique classiques à des systèmes dont la complication, encore inconnue, sera découverte plus tard; c'est une hypothèse que l'on ne peut soumettre à la discussion.

La question, ce me semble, doit être posée de la manière suivante: *Les lois de la mécanique et de la thermodynamique classiques sont-elles, comme les lois de la géométrie, dss conséquences logiques d'hypothèses qui ne soulèvent aucun doute?*

Si la réponse à cette question est affirmative, une contradiction entre les lois de la thermodynamique classique et l'expérience ne pourra jamais être qu'apparente; elle pourra toujours se lever non point par l'introduction d'un terme complémentaire dans les équations fondamentales de la thermodynamique, mais par une plus grande complexité du système abstrait, reproduction schématique des corps sur lesquels on expérimente, auquel on applique ces équations.

Si, au contraire, on répond à cette question par la négative;

Digitized by Google

si l'on regarde l'établissement des lois de la mécanique et de la thermodynamique classiques comme exigeant l'emploi de certaines hypothèses arbitraires, il ne sera nullement interdit de renoncer à ces hypothèses pour les remplacer par des suppositions plus compréhensives, de compléter les équations généralement admises par l'introduction de nouveaux termes et l'on pourra s'efforcer de rendre compte, au moyen de ces termes complémentaires, de classes de phémomènes jusqu'ici inexpliqués.

Or, l'alternative ne saurait nous embarrasser.

L'établissement des équations de la thermodynamique classique et, partant, de la mécanique des corps dénués de frottement, qui en est une branche particulière, suppose, entre autres, une hypothèse entièrement arbitraire; cette hypothèse, que nous avons rappelée au § 1, est la suivante : Lorsqu'on se donne l'état d'un système, les actions extérieures capables de le maintenir en équilibre dans cet état sont déterminées sans ambiguïté par des équations dites *conditions d'équilibre* du système.

Rien ne nous contraint d'admettre cette hypothèse; si nous y renonçons, si nous rejetons pour un système l'existence des équations d'équilibre, il nous sera permis d'introduire dans les lois de la mécanique et de la thermodynamique des propositions que cette hypothèse exclurait et de chercher, par là, à rendre compte des phénomènes de faux équilibre et de frottement que ce système peut présenter.

§ 6. *Des modifications permanentes et de l'hysteresis.*

Nous avons déjà suivi cette voie dans un autre travail (1). Nous avons montré que l'introduction d'un terme nouveau

(1) P. Duhem, *Sur les déformations permanentes et l'hysteresis* (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 974, 1894). — *Sur les déformations permanentes et l'hysteresis*, Mémoires présentés à la classe des Sciences de l'Académie de Belgique le 13 octobre 1894, le 11 mars 1895 et le 3 août 1895 (*Mémoires couronnés de l'Académie de Belgique*, t. LIV, 1895).

Digitized by Google

dans les équations de la statique permettait d'expliquer les déformations élastiques permanentes, les phénomènes de la trempe du verre, les modifications permanentes que le soufre éprouve lorsqu'on le chauffe, enfin l'hysteresis magnétique.

C'est dans une voie analogue, mais cependant distincte, que nous chercherons l'explication du frottement et des faux équilibres.

Digitized by Google

PREMIÈRE PARTIE (1)

DE LA VISCOSITÉ

CHAPITRE PREMIER

De la viscosité en général.

§ 1. *Diverses hypothèses émises touchant la viscosité.*

Nous serons guidés, dans le choix des hypothèses relatives au frottement, par l'étude de la *viscosité*, étude que nous avons déjà ébauchée ailleurs (2) et que nous allons reprendre d'une manière approfondie.

La considération de la viscosité s'est présentée pour la première fois dans l'étude des mouvements des fluides.

D'Alembert avait déduit les équations du mouvement des corps fluides des équations de leur équilibre au moyen du principe qui a gardé le nom de l'illustre géomètre et dont Lagrange a fait le fondement de la dynamique classique. Dans un grand nombre de cas, les équations de l'hydrodynamique, déduites du principe de d'Alembert, ne s'accordent point avec

(1) Le manuscrit de cette partie a été déposé sur le bureau de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux le 20 février 1895. En même temps, M. Ladislas Natenson présentait à l'Académie de Cracovie, sous ce titre : *Sur les lois des phénomènes irréversibles* (*Bulletin international de l'Académie de Cracovie*, mars 1896), un mémoire où sont développées des idées analogues à celles que l'on trouvera ici, touchant la viscosité; qu'il nous soit permis de nous féliciter de cette concordance.

(2) P. Duhem, *Commentaire aux principes de la thermodynamique*, 3e Partie (*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. X, p. 203, 1894).

Digitized by Google

les résultats de l'expérience; on dit alors que le fluide est *visqueux*.

Navier [1] s'est proposé le premier de donner une théorie de la viscosité des fluides incompressibles; pour former cette théorie, il ne révoqua pas en doute l'exactitude du principe de d'Alembert; mais il supposa que l'on devait appliquer ce principe à des systèmes autrement constitués que ceux que l'on avait imaginés jusque-là pour représenter les corps fluides. Au lieu de les traiter comme des systèmes matériels continus, soumis seulement à des actions extérieures, Navier, conformément aux idées de Laplace, les regarde comme formés de points matériels distincts entre lesquels agissent certaines actions moléculaires, sensibles seulement à de très petites distances. « Nous admettrons, dit-il, que, dans un fluide en mouvement, deux molécules qui s'approchent l'une de l'autre se repoussent plus fortement et que deux molécules qui s'éloignent l'une de l'autre se repoussent moins fortement qu'elles ne le feraient si leur distance mutuelle ne changeait pas; et nous prendrons pour principe, dans les recherches suivantes, que, par l'effet du mouvement d'un fluide, les actions répulsives des molécules sont augmentées ou diminuées d'une quantité proportionnelle à la vitesse avec laquelle les molécules s'approchent ou s'éloignent les unes des autres. »

Poisson [2], traitant de son côté la viscosité des fluides, en cherche également la raison non pas dans une modification des équations mêmes de la dynamique, mais dans l'intervention d'actions moléculaires qui sont aussi celles qui expliquent la rigidité des solides élastiques.

---

(1) Navier, *Mémoire sur les lois du mouvement des fluides*, lu à l'Académie des Sciences le 18 mars 1822 (*Mémoires de l'Académie des Sciences pour l'année 1823*, t. VI, p. 389).

(2) Poisson, *Sur les équations générales de l'équilibre et du mouvement des corps solides élastiques et fluides* (*Journal de l'École polytechnique*, 20e cahier, t. XIII, p. 1, 1831).

Digitized by Google

Stokes (1), en étudiant la même question, introduit dans les équations de l'hydrodynamique les termes relatifs à la viscosité sans aucune explication sur l'origine de ces termes.

Lord Rayleigh (2), étudiant d'une manière générale la viscosité d'un système en mouvement, se contente de l'attribuer « au frottement et aux autres causes de dissipation de l'énergie ».

Il n'est d'ailleurs pas douteux qu'une partie de la viscosité des fluides n'est qu'une viscosité *apparente*, destinée à tenir compte de petits mouvements tourbillonnaires que l'on ne veut point considérer directement, afin de se borner à la considération des *vitesses moyennes*, variables d'une manière continue d'une partie à l'autre de la masse fluide. M. Boussinesq (3) a donné de grands développements à l'étude de cette viscosité apparente, dont on doit nécessairement tenir compte si l'on veut que l'hydraulique cesse d'être, selon l'expression de Saint-Venant (4), une *désespérante énigme*.

Dans notre *Commentaire aux principes de la thermodynamique*, nous avons considéré les termes relatifs à la viscosité comme des termes figurant essentiellement et nécessairement dans les équations du mouvement de tout système; nous conserverons ici cette manière de voir, qui d'ailleurs n'exclut nullement l'existence, à côté des termes qui représentent la vicosité réelle, de termes correspondant à une viscosité apparente et tenant compte en bloc de petites perturbations locales que l'on ne veut pas analyser en détail.

---

(1) Stokes, *On the theories of the internal friction of fluids in motion, and of the equilibrium and motion of elastics solids* (*Cambridge Philos. Society*, vol. III, p. 287, 1845. *Stokes papers*, t. I, p. 75).

(2) Lord Rayleigh, *Some general theorems relating to vibrations* (*Proceedings of the London mathematical Society*, vol. IV, p. 357, 1873). — *Theory of sound*, t. I, § 82.

(3) Boussinesq, *Essai sur la théorie des eaux courantes* (*Mémoires des Savants étrangers*, t. XXIII).

(4) De Saint-Venant, *Sur l'hydraulique des cours d'eaux* (*Comptes rendus*, t. LXXIV, 1872).

Digitized by Google

§ 2. *Vicosité dans un système de température uniforme, indépendant des corps extérieurs.*

Considérons un sytème *indépendant des corps extérieurs* (1), ayant la même température en tous ses points. Soient T cette température et α, β, ..., λ les variables *normales* qui, jointes à la température T, définissent l'état du système. Soit $\mathcal{F}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T)$ le potentiel thermodynamique interne du système ; soit $\mathfrak{T}$ la force vive ; soient enfin A, B, ..., L les actions extérieures qui sollicitent le système ; posons, pour abréger,

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha', \quad \frac{d\beta}{dt} = \beta', \quad \ldots, \quad \frac{d\lambda}{dt} = \lambda'.$$

Nous aurons (2)

$$(3) \qquad \begin{cases} A + \dfrac{\partial(\mathfrak{T} - \mathcal{F})}{\partial\alpha} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha'} + f_\alpha = 0, \\ B + \dfrac{\partial(\mathfrak{T} - \mathcal{F})}{\partial\beta} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\beta'} + f_\beta = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ L + \dfrac{\partial(\mathfrak{T} - \mathcal{F})}{\partial\lambda} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\lambda'} + f_\lambda = 0. \end{cases}$$

Dans ces égalités, f_α, f_β, ..., f_λ sont les *résistances passives* ou *résistances de viscosité* qui ont leur siège dans le système. Ces diverses quantités sont supposées dépendre :

1° Des variables α, β, ..., λ, T qui définissent l'état du système étudié ;

2° Des quantités $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$.

---

(1) P. Duhem, *Commentaire aux principes de la thermodynamique*, 1re Partie, Chapitre I, n° 5 (*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. VIII, p. 280, 1892).

(2) P. Duhem, *loc. cit.*, 3e Partie, Chapitre II, n° 2 (*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. X, p. 223, 1894).

Digitized by Google

Elles s'annulent lorsque l'on a

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0, \frac{d\beta}{dt} = 0, \ldots, \frac{d\lambda}{dt} = 0,$$

Hors de ce cas, le travail des résistances de viscosité

$$\left(f_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + f_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + f_\lambda \frac{d\lambda}{dt}\right) dt$$

ne peut être que négatif; toutefois, ce travail ne dépend pas du déplacement absolu que le système subit dans l'espace pendant le temps dt; il ne dépend que du changement d'état des diverses parties du système et du changement de position relative de ses diverses parties; si le système éprouve seulement un déplacement d'ensemble sans que ces diverses parties changent d'état ou de position relatives, ce travail est nul.

La quantité de chaleur dégagée par une modification infiniment petite d'un système indépendant des corps extérieurs, dont tous les points sont à la même température, a pour valeur

$$(4) \qquad dQ = -(R_\alpha d\alpha + R_\beta d\beta + \ldots + R_\lambda d\lambda + C dT)$$

R_α, R_β, ..., R_λ, C ayant des valeurs qui, d'après le principe de la conservation de l'énergie, vérifient les égalités

$$(5) \qquad \begin{cases} E\dfrac{\partial U}{\partial \alpha} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} - A = ER_\alpha, \\ E\dfrac{\partial U}{\partial \beta} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta'} - B = ER_\beta, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E\dfrac{\partial U}{\partial \lambda} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} - L = ER_\lambda, \\ E\dfrac{\partial U}{\partial T} = EC, \end{cases}$$

égalités dans lesquelles U désigne l'énergie interne du système

Si l'on observe que l'on a

$$EU = \mathfrak{F} - T\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T},$$

Digitized by Google

ces égalités (5) peuvent encore s'écrire :

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - T\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \alpha} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \alpha'} - A = ER_\alpha,\\
&\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} - T\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial T} - \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \beta} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \beta'} - B = ER_\beta,\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} - T\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T} - \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \lambda} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \lambda'} - L = ER_\lambda,\\
&\quad - T\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2} = EC
\end{aligned}$$

ou bien, en vertu des égalités (3),

$$(6)\qquad \left\{\begin{aligned}
&ER_\alpha = -T\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} + f_\alpha,\\
&ER_\beta = -T\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \beta \partial T} + f_\beta,\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&ER_\lambda = -T\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T} + f_\lambda,\\
&EC = -T\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2}.
\end{aligned}\right.$$

L'entropie S du système vérifie l'égalité

$$ES = -T\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T},$$

en sorte que les égalités (6) peuvent encore s'écrire de la manière suivante :

$$(7)\qquad \left\{\begin{aligned}
&R_\alpha = T\frac{\partial S}{\partial \alpha} + \frac{f_\alpha}{E},\\
&R_\beta = T\frac{\partial S}{\partial \beta} + \frac{f_\beta}{E},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&R_\lambda = T\frac{\partial S}{\partial \lambda} + \frac{f_\lambda}{E},\\
&C = T\frac{\partial S}{\partial T}.
\end{aligned}\right.$$

Digitized by Google

D'après les égalités (4) et (7), la quantité de chaleur dégagée par le système durant une modification élémentaire a pour valeur

$$dQ = -T dS - \frac{1}{E}\left(f_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + f_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + f_\lambda \frac{d\lambda}{dt}\right) dt.$$

On a donc

$$\frac{dQ}{T} = -dS \quad -\frac{1}{ET}\left(f_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + f_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + f_\lambda \frac{d\lambda}{dt}\right) dt,$$

et, en intégrant pour un cycle fermé,

$$(8) \qquad \int \frac{dQ}{T} = -\frac{1}{E}\int \frac{f_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + f_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + f_\lambda \frac{d\lambda}{dt}}{T} dt.$$

Or, sauf pour une modification qui se réduit à un déplacement d'ensemble du système, on a

$$(9) \qquad f_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + f_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + f_\lambda \frac{d\lambda}{dt} < 0.$$

Donc, *à moins que le cycle fermé considéré ne se réduise à une suite de déplacements d'ensemble du système, ramenant ce système à sa position primitive, on aura l'inégalité*

$$(10) \qquad \int \frac{dQ}{T} > 0.$$

C'est la célèbre inégalité de Clausius.

§ 3. *Viscosité dans un système formé de parties de températures différentes, indépendantes les unes des autres et des corps extérieurs.*

Du cas précédent, on déduit aisément les lois relatives à ce cas, comme nous l'avons montré ailleurs (1); il n'est point nécessaire de rien ajouter ici à ce que nous avons établi touchant un pareil système.

(1) *Commentaire aux principes de la thermodynamique*, 3e Partie, Chapitre II, n° 6 (*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. X, p. 235).

Digitized by Google

§ 4. *Viscosité dans un système formé de parties portées à des températures différentes, qui présentent entre elles des liaisons bilatérales, mais sont indépendantes des corps extérieurs.*

Il est, au contraire, nécessaire de revenir en détail sur le cas que nous venons de définir et que nous n'avions point traité, jusqu'ici (1), d'une manière entièrement exacte.

Supposons un système formé de plusieurs parties, deux par exemple, que nous désignerons par les indices 1 et 2, et que nous supposerons indépendantes les unes des autres. Chacune des deux parties a une température uniforme, mais la température absolue T_1 de la partie 1 est différente de la température absolue T_2 de la partie 2.

La partie 1, considérée isolément, a une énergie interne Υ_1 et un potentiel thermodynamique interne $\mathcal{F}_1$.

La partie 2, considérée isolément, a une énergie interne Υ_2 et un potentiel thermodynamique interne $\mathcal{F}_2$.

Le système formé de ces deux parties a une énergie interne U donnée par l'égalité

$$U = \Upsilon_1 + \Upsilon_2 + \Psi,$$

Ψ étant une fonction dont nous avons fixé les caractères dans notre *Commentaire aux principes de la thermodynamique*.

Le potentiel thermodynamique interne du système sera

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + E\Psi.$$

Soient $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1$ les variables normales qui définissent la partie 1, considérée comme un système indépendant; soient $\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2$, les variables normales qui définissent la partie 2, considérée comme un système indépendant.

(1) *Commentaire aux principes de la thermodynamique*, 3e Partie, Chapitre III, n° 7 (*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. X, p. 255).

Digitized by Google

Considérons une modification, réelle ou virtuelle, en laquelle chacune des parties 1 et 2 conserve sa température; soient

$$\delta\alpha_1, \ldots, \delta\lambda_1, \delta\alpha_2, \ldots, \delta\lambda_2,$$

les variations qui définissent cette modification. Nous aurons, quelles que soient ces variations,

$$(11)\qquad \left[A_1 - \frac{\partial(\mathcal{F}_1 - \mathcal{T}_1)}{\partial\alpha_1} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathcal{T}}{\partial\alpha_1'} + f_{\alpha_1}\right]\delta\alpha_1 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + \left[L_2 - \frac{\partial(\mathcal{F}_2 - \mathcal{T}_2)}{\partial\lambda_2} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathcal{T}}{\partial\lambda_2'} + f_{\lambda_2}\right]\delta\lambda_2 = 0.$$

C'est la formule fondamentale du mouvement des systèmes étudiés.

Imaginons maintenant que les parties 1 et 2 présentent certaines liaisons bilatérales, indépendantes les unes des autres, exprimées par les équations

$$(12)\qquad \begin{cases} M_1\delta\alpha_1 + \ldots + P_1\delta\lambda_1 + M_2\delta\alpha_2 + \ldots + P_2\delta\lambda_2 = 0, \\ M_1'\delta\alpha_1 + \ldots + P_1'\delta\lambda_1 + M_2'\delta\alpha_2 + \ldots + P_2'\delta\lambda_2 = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

La première de ces liaisons suppose les parties 1 et 2 en contact soit en un point, soit en plusieurs points, soit en un nombre illimité de points formant une ligne ou une surface. Considérons la portion du corps 1 et la portion du corps 2 qui sont infiniment voisines de l'un des points de contact; supposons qu'à l'instant t la vitesse relative de ces deux parties soit infiniment petite; nous dirons que les parties 1 et 2 sont, à l'instant t, soudées en ce point; s'il en est de même de tous les points de contact correspondant à la première liaison, nous dirons qu'à l'instant t, cette liaison constitue une *soudure*.

Nous emploierons un langage analogue pour les autres liaisons.

Nous supposerons que l'on puisse placer les corps 1 et 2

Digitized by Google

qui constituent le système de telle sorte qu'ils soient infiniment rapprochés sans se toucher, puis établir entre eux d'abord les contacts correspondant à la première liaison (12), puis les contacts correspondant à la seconde liaison (12), etc.

Soient U et $\mathcal{F}$ l'énergie interne et le potentiel thermodynamique interne du système infiniment voisin de l'état où il présente les liaisons (12), mais où, cependant, les contacts correspondant à ces liaisons ne sont pas encore établis; ces fonctions sont déterminées par les définitions rappelées au commencement de ce paragraphe; lorsque les parties 1 et 2 tendent à venir au contact, ces fonctions tendent vers des limites que nous désignerons par les mêmes lettres U et $\mathcal{F}$ et que nous nommerons énergie interne et potentiel thermodynamique interne du système à liaisons.

Soient $\mathfrak{T}_1$, $\mathfrak{T}_2$, la force vive du corps 1 et la force vive du corps 2.

Soient A_1, ..., L_1 les actions que les corps étrangers au système exercent sur le corps 1; A_2, ..., L_2 les actions que les corps étrangers au système exercent sur les corps 2.

Cela posé, nous formulerons les hypothèses suivantes, qui se déduisent, par une extension naturelle, des résultats déjà obtenus.

HYPOTHÈSE I. — *Si l'on désigne par* $\delta\alpha_1$, ..., $\delta\lambda_1$, $\delta\alpha_2$, ..., $\delta\lambda_2$ *des quantités quelconques vérifiant les inégalités* (12), *on a, à tout instant t du mouvement du système, l'égalité*

$$(13)\qquad \left[A_1 - \frac{\partial(\mathcal{F}-\mathfrak{T}_1)}{\partial\alpha_1} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}_1}{\partial\alpha_1'} + g_{\alpha_1}\right]\delta\alpha_1 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + \left[L_2 - \frac{\partial(\mathcal{F}-\mathfrak{T}_2)}{\partial\lambda_2} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}_2}{\partial\lambda_2'} + g_{\lambda_2}\right]\delta\lambda_2 = 0.$$

HYPOTHÈSE II. — *Les fonctions* g_{α_1}, ..., g_{λ_2} *dépendent de*

$$\alpha_1, \ldots, \lambda_1, T_1, \alpha_2, \ldots, \lambda_2, T_2,$$
$$\frac{d\alpha_1}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_1}{dt}, \quad \frac{d\alpha_2}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_2}{dt}.$$

Digitized by Google

Elles s'annulent toutes si la seule modification éprouvée par le système pendant le temps dt est un mouvement d'ensemble qui n'altère ni l'état, ni la position relative de ses diverses parties.

HYPOTHÈSE III. — *Hors ce cas, l'expression*

$$g_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + g_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt} + g_{\alpha_2}\frac{d\alpha_2}{dt} + \ldots + g_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}$$

ne peut être que négative.

HYPOTHÈSE IV. — Comparons deux systèmes infiniment peu différents l'un de l'autre et animés de vitesses infiniment peu différentes; le premier présente certaines liaisons, correspondant à certains contacts; dans le second, ces contacts sont infiniment près d'être établis, mais ne le sont point encore. Dans le premier, les résistances de viscosité sont

$$g_{\alpha_1}, \ldots, g_{\lambda_1}, g_{\alpha_2}, \ldots, g_{\lambda_2};$$

dans le second, ces résistances sont

$$h_{\alpha_1}, \ldots, h_{\lambda_2}, h_{\alpha_2}, \ldots, h_{\lambda_2}.$$

Les différences

$$(g_{\alpha_1} - h_{\alpha_1}), \ldots (g_{\lambda_1} - h_{\lambda_1}), (g_{\alpha_2} - h_{\alpha_2}), \ldots, (g_{\lambda_2} - h_{\lambda_2})$$

sont déterminées lorsque l'on connaît, pour chacun des points de contact qui existent dans le premier système et n'existent pas dans le second, l'état des portions de matière qui sont infiniment voisines du point de contact et la vitesse relative de l'une des deux parties en contact par rapport à l'autre.

Ces différences s'annulent si les liaisons qui existent dans le premier système et manquent dans le second sont des soudures.

Digitized by Google

HYPOTHÈSE V. — *Hors ce cas, la différence*

$$g_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt}+\ldots+g_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}+g_{\alpha_2}\frac{d\alpha_2}{dt}+\ldots+g_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}$$
$$-h_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt}-\ldots-h_{\lambda_1}\frac{\partial\lambda_1}{dt}-h_{\alpha_2}\frac{d\alpha_2}{dt}-\ldots-h_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}$$

est assurément negative; elle ne dépend, elle aussi, que de l'état et des vitesses relatives des parties en contact.

Ces hypothèses posées, considérons deux systèmes infiniment peu différents l'un de l'autre et dont les diverses parties sont animées de vitesses infiniment peu différentes; le premier est composé par les deux corps 1 et 2, infiniment près de présenter les contacts qui correspondent aux diverses liaisons (12), mais, cependant, encore indépendants l'un de l'autre; dans le second, les contacts correspondant à la première liaison (12) sont établis; les autres sont infiniment près de l'être, mais ne le sont pas encore.

Dans le premier système, les résistances de viscosité sont

$$f_{\alpha_1},\ \ldots,\ f_{\lambda_1},\ f_{\alpha_2},\ \ldots,\ f_{\lambda_2}.$$

Si la première liaison (12) est une soudure, elles ont la même valeur dans le second système; sinon, elles ont pour valeur

$$(f_{\alpha_1}+\mathrm{F}_{\alpha_1}),\ \ldots,\ (f_{\lambda_1}+f_{\lambda_1}),\ (f_{\alpha_2}+\mathrm{F}_{\alpha_2}),\ \ldots,\ (f_{\lambda_2}+\mathrm{F}_{\lambda_2}),$$

$\mathrm{F}_{\alpha_1}, \ldots, \mathrm{F}_{\lambda_1}, \mathrm{F}_{\alpha_2}, \ldots, \mathrm{F}_{\lambda_2}$ dépendent de l'état que présentent les parties des corps 1 et 2 qui deviennent infiniment voisines par les contacts considérés et de la vitesse relative de chacune de ces parties par rapport à la partie qu'elle touche. L'expression

$$\mathrm{F}_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt}+\ldots+\mathrm{F}_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}+\ldots+\mathrm{F}_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}$$

est une quantité négative qui ne dépend que de l'état et des vitesses relatives des parties que la première liaison (12) met en contact.

Si, maintenant, nous établissons la seconde liaison (12), nous prouverons d'une manière analogue que nous devons

Digitized by Google

avoir, pour résistances de viscosité, des expressions de la forme

$$f_{\alpha_1} + F_{\alpha_1} + F'_{\alpha_1},$$
$$\dots\dots\dots\dots$$
$$f_{\lambda_2} + F_{\lambda_2} + F'_{\lambda_2},$$

les quantités $F'_{\alpha_1}, \dots, F'_{\lambda_2}$, s'annulant si la liaison établie par la seconde égalité (12) est une soudure ; sinon, les quantités $F'_{\alpha_1}, \dots, F'_{\lambda_2}$ ne dépendent que de l'état et des vitesses relatives des parties infiniment voisines des contacts établis par cette liaison ; l'expression essentiellement négative

$$F'_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \dots + F'_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}$$

dépend des mêmes variables.

Ainsi, pour tout système de valeurs $\delta\alpha_1, \dots, \delta\lambda_1, \delta\alpha_2, \dots, \delta\lambda_2$, qui vérifie les égalités (12), on a

$$(14)\quad \left[A_1 - \frac{\partial(\mathcal{T}-\mathcal{U})}{\partial\alpha_1} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathcal{U}}{\partial\alpha'_1} + f_{\alpha_1} + F_{\alpha_1} + F'_{\alpha_1} + \dots\right]\delta\alpha_1$$
$$+ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$
$$+ \left[L_2 - \frac{\partial(\mathcal{T}-\mathcal{U})}{\partial\lambda_2} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathcal{U}}{\partial\lambda'_2} + f_{\lambda_2} + F_{\lambda_2} + F'_{\lambda_2} + \dots\right]\delta\lambda_2 = 0$$

avec les inégalités

$$(15)\quad \begin{cases} \left(f_{\alpha_1}\dfrac{d\alpha_1}{dt} + \dots + f_{\lambda_1}\dfrac{d\lambda_1}{dt}\right)dt \leqq 0, \\ \left(f_{\alpha_1}\dfrac{d\alpha_2}{dt} + \dots + f_{\lambda_2}\dfrac{d\lambda_2}{dt}\right)dt \leqq 0, \\ \left(F_{\alpha_1}\dfrac{d\alpha_1}{dt} + \dots + F_{\lambda_1}\dfrac{d\lambda_1}{dt} + F_{\alpha_2}\dfrac{d\alpha_2}{dt} + \dots + F'_{\lambda_2}\dfrac{d\lambda_2}{dt}\right)dt \leqq 0, \\ \left(F'_{\alpha_1}\dfrac{d\alpha_1}{dt} + \dots + F'_{\lambda_1}\dfrac{d\lambda_1}{dt} + F'_{\alpha_2}\dfrac{d\alpha_2}{dt} + \dots + F'_{\lambda_2}\dfrac{d\lambda_2}{dt}\right)dt \leqq 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{cases}$$

Le premier membre de la première inégalité (15) est le travail des *viscosités intrinsèques* du corps 1.

Digitized by Google

Le premier membre de la seconde est le travail des *viscosités intrinsèques* du corps 2.

Le premier membre de la troisième est le travail des *viscosités introduites par les premières liaisons* (12), etc.

Pour que l'égalité (14) ait lieu pour tous les systèmes de valeurs de $\delta\alpha_1, \ldots, \delta\lambda_2$, qui vérifient les égalités (12) et seulement pour ceux-là, il faut et il suffit qu'il existe des facteurs Π, Π', ... dont le nombre p égale celui des égalités (12), tels qu'en multipliant les deux membres de la première égalité (12) par Π, les deux membres de la seconde par Π', ... et ajoutant membre à membre les résultats obtenus et l'égalité (14), on obtienne une identité vérifiée quelles que soient les valeurs de $\delta\alpha_1, \delta\beta_1, \ldots, \delta\lambda_2$. Cette identité équivaut aux égalités

$$(16)\quad \begin{cases} A_1 - \dfrac{\partial(\mathcal{F}-\mathcal{T})}{\partial\alpha_1} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathcal{T}}{\partial\alpha_1'} + f_{\alpha_1} + F_{\alpha_1} + F'_{\alpha_1} + \ldots + \Pi M_1 + \Pi' M'_1 + \ldots = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ L_2 - \dfrac{\partial(\mathcal{F}-\mathcal{T})}{\partial\lambda_2} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathcal{T}}{\partial\lambda_2'} + f_{\lambda_2} + F_{\lambda_2} + F'_{\lambda_2} + \ldots + \Pi P_2 + \Pi' P'_2 + \ldots = 0, \end{cases}$$

Considérons la première égalité (16); tous les termes qui y figurent sont indépendants de $\frac{d\alpha_1'}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_1'}{dt}, \frac{d\alpha_2'}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_2'}{dt}$, sauf le terme $\frac{d}{dt}\frac{d\mathcal{T}}{d\alpha_1'}$ qui est une fonction linéaire de ces quantités. Si n_1 est le nombre des variables $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1$, et n_2 le nombre des variables $\alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2$, les égalités (16) constituent un système de (n_1+n_2), équations linéaires entre les (n_1+n_2+p) variables

$$(17)\qquad \frac{d^2\alpha_1}{dt^2}, \ldots, \frac{d^2\lambda_1}{dt^2}, \frac{d^2\alpha_2}{dt^2}, \ldots, \frac{d^2\lambda_2}{dt^2}, \Pi, \Pi', \ldots$$

D'autre part, les égalités (12) donnent :

$$(18)\quad \begin{cases} M_1\dfrac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + P_1\dfrac{d\lambda_1}{dt} + M_2\dfrac{d\alpha_2}{dt} + \ldots + P_2\dfrac{d\lambda_2}{dt} = 0, \\ M'_1\dfrac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + P'_1\dfrac{d\lambda_1}{dt} + M'_2\dfrac{d\alpha_2}{dt} + \ldots + P'_2\dfrac{d\lambda_2}{dt} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Digitized by Google

Différentiées par rapport à t, ces égalités deviennent

$$(19)\quad \begin{cases} M_1\dfrac{d^2\alpha_1}{dt^2}+\ldots+P_1\dfrac{d^2\lambda_1}{dt^2}+M_2\dfrac{d^2\alpha_2}{dt^2}+\ldots+P_2\dfrac{d^2\lambda_2}{dt^2} \\ \qquad +\dfrac{\partial M_1}{\partial\alpha_1}\left(\dfrac{d\alpha_1}{dt}\right)^2+\left(\dfrac{\partial M_1}{\partial\beta_1}+\dfrac{\partial N_1}{\partial\alpha_1}\right)\dfrac{d\alpha_1}{dt}\dfrac{d\beta_1}{dt}+\ldots=0, \\ M_1'\dfrac{d^2\alpha_1}{dt^2}+\ldots+P_1'\dfrac{d^2\lambda_1}{dt^2}+M_2'\dfrac{d^2\alpha_2}{dt^2}+\ldots+P_2'\dfrac{d^2\lambda_2}{dt^2} \\ \qquad +\dfrac{\partial M_1'}{\partial\alpha_1}\left(\dfrac{d\alpha_1}{dt}\right)^2+\left(\dfrac{\partial M_1'}{\partial\beta_1}+\dfrac{\partial N_1'}{\partial\alpha_1}\right)\dfrac{d\alpha_1}{dt}\dfrac{d\beta_1}{dt}+\ldots+0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Ce sont p équations linéaires en $\dfrac{d^2\alpha_1}{dt^2}, \ldots, \dfrac{d^2\lambda_2}{dt^2}$.

Nous avons ainsi, en (16) et (18), un système de (n_1+n_2+p) équations linéaires entre les (n_1+n_2+p) inconnues (17), permettant de déterminer ces inconnues en fonctions de

$$\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, T_1, \alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2, T_2,$$
$$\frac{d\alpha_1}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_1}{dt}, \quad \frac{d\alpha_2}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_2}{dt},$$

lorsque l'on connaît :

1° L'expression analytique des quantités

$$\mathcal{F}, A_1, \ldots, L_2, M_1, \ldots, P_2, M_1', \ldots, P_2', \ldots$$

en fonctions de

$$\alpha_1, \ldots, \lambda_1, T_1, \alpha_2, \ldots, \lambda_2, T_2,$$

les quantités $A_1, \ldots, L_2, M_1, \ldots, P_2, M_1', \ldots, P_2', \ldots$ ne dépendant d'ailleurs pas de T_1, T_2.

2° L'expression analytique de la force vive $\mathcal{T}$ en fonction de

$$\alpha_1, \ldots, \lambda_1, \quad \alpha_2, \quad \ldots, \lambda_2,$$
$$\frac{d\alpha_1}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_1}{dt}, \quad \frac{d\alpha_2}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_2}{dt}.$$

3° L'expression analytique des quantités

$$f_{\alpha_1}, \ldots, f_{\lambda_2}$$

Digitized by Google

en fonctions de

$$\alpha_1, \ldots, \lambda_1, T_1, \frac{d\alpha_1}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_1}{dt}$$

et des quantités

$$f\alpha_2, \ldots, f\lambda_2$$

en fonctions de

$$\alpha_2, \ldots, \lambda_2, T_2, \frac{d\alpha_2}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_2}{dt}.$$

4° L'expression analytique des quantités

$$F_{\alpha_1}, \ldots, F\lambda_2, F'_{\alpha_1}, \ldots, F'_{\lambda_2}, \ldots$$

en fonctions de

$$\alpha_1, \ldots, \lambda_1, T_1, \alpha_2, \ldots, \lambda_2, T_2, \frac{d\alpha_1}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_1}{dt}, \frac{d\alpha_2}{dt} \ldots, \frac{d\lambda_2}{dt}.$$

Entre les $(n_1 + n_2 + p)$ équations (16) et (19), on peut éliminer les $n_1 + n_2$ inconnues $\frac{d^2\alpha_1}{dt^2}, \ldots, \frac{d^2\lambda_2}{dt^2}$. On obtiendra alors p équations linéaires faisant connaître les p inconnues Π, Π', ... en fonctions de

$$\alpha_1, \ldots, \lambda_1, T_1, \alpha_2, \ldots, \lambda_2, T_2, \frac{d\alpha_1}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_1}{dt}, \frac{d\alpha_2}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_2}{dt}.$$

Si les actions extérieures A, B, ..., L n'étaient pas de simples fonctions de α, β, ..., λ, ou bien encore si leur expression en fonctions de ces variables était inconnue, on devrait exprimer Π, Π', ..., en fonctions des variables précédentes et des variables A, B, ..., L.

Si, dans les équations (16), on remplace Π, Π', ... par ces expressions, on aura $(n_1 + n_2)$ équations différentielles du second ordre entre les $(n_1 + n_2)$ fonctions de t

$$\alpha_1, \ldots, \lambda_2, \quad \alpha_2, \ldots, \lambda_2,$$

mais ces équations dépendent, en outre, de deux autres

Digitized by Google

fonctions T_1, T_2; il faudra donc, à ces équations, joindre deux équations nouvelles fixant les lois de variations de T_1, T_2, si l'on veut déterminer les changements d'état que le système éprouve, les valeurs initiales des variables

$$\alpha_1, \ldots, \lambda_1, T_1, \quad \alpha_2, \ldots, \lambda_2, T_2,$$
$$\frac{d\alpha_1}{dt} \ldots, \frac{d\lambda_1}{dt}, \quad \frac{d\alpha_2}{dt} \ldots, \frac{d\lambda_2}{dt},$$

étant supposées connues.

§ 5. *Chaleur dégagée par le système précédent et par ses diverses parties.*

Les corps 1 et 2 formant un système indépendant des corps extérieurs, on peut appliquer à ce système la définition générale de la quantité de chaleur dégagée. La chaleur dégagée par le système en une modification réelle ou virtuelle aura pour valeur

$$(20) \qquad \begin{aligned} dQ = &- (R_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + R_{\lambda_1}\delta\lambda_1 + C_1\delta T_1) \\ &- (R_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + R_{\lambda_2}\delta\lambda_2 + C_2\delta T_2), \end{aligned}$$

les coefficients R_{α_1}, ..., R_{λ_1}, C_1, C_2, étant déterminés par les égalités suivantes :

$$(21) \qquad \left\{ \begin{array}{ll} E\dfrac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \alpha_1} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha_1} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha_1'} - A_1 = ER_{\alpha_1}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E\dfrac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \lambda_2} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda_2} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda_2'} - L_2 = ER_{\lambda_2}, \\ E\dfrac{\partial \mathfrak{U}}{\partial T_1} = EC_1, \\ E\dfrac{\partial \mathfrak{U}}{\partial T_2} = EC_2. \end{array} \right.$$

Les égalités

$$\mathfrak{U} = \Upsilon_1 + \Upsilon_2 + \Psi,$$
$$\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_1 + \mathfrak{F}_2 + E\Psi,$$

Digitized by Google

permettront de transformer les égalités (21), si l'on remarque :

1° Que la fonction Ψ ne dépend pas des températures T_1, T_2 ;

2° Que les fonctions Υ_1, $\mathcal{F}_1$, ne dépendent pas des variables $\alpha_1, \dots \lambda_2, T_2$, ni les fonctions Υ_2, $\mathcal{F}_2$, des variables $\alpha_1, \dots \lambda_1, T$.

3° Que l'on a

$$E\Upsilon_1 = \mathcal{F}_1 - T_1 \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial T_1},$$

$$E\Upsilon_2 = \mathcal{F}_2 - T_2 \frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial T_2}.$$

Les égalités (21) pourront s'écrire :

$$(22)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha_1} - T_1 \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}_1}{\partial \alpha_1 \partial T_1} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha_1} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha_1'} - A_1 = ER_{\alpha_1} \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda_2} - T_2 \dfrac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial \lambda_2 \partial T_2} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda_2} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda_2'} - L_2 = ER_{\lambda_2}, \\ -T_1 \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}_1}{\partial T_1^2} = EC_1, \\ -T_2 \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}_2}{\partial T_2^2} = EC_2. \end{cases}$$

En vertu des égalités (16), ces égalités deviennent :

$$(23)\quad \begin{cases} ER_{\alpha_1} = -T_1 \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}_1}{\partial \alpha_1 \partial T_1} + f_{\alpha_1} + F_{\alpha_1} + F'_{\alpha_1} + \dots + \Pi M_1 + \Pi' M'_1 + \dots \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ ER_{\lambda_2} = -T_2 \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}_2}{\partial \lambda_2 \partial T_2} + f\lambda_2 + F\lambda_2 + F\lambda'_2 + \dots + \Pi P_2 + \Pi' P'_2 + \dots \\ EC_1 = -T_1 \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}_1}{\partial T_1^2}, \\ EC_2 = -T_2 \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}_2}{\partial T_2^2}. \end{cases}$$

Soient S_1, S_2 les entropies des corps 1 et 2, considérés indépendamment des corps extérieurs. Nous aurons

$$ES_1 = = \frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial T_1}, \quad ES_2 = = -\frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial T_2}$$

Digitized by Google

et les égalités (23) respectivement multipliées par $\delta\alpha_1, \ldots, \delta\lambda_1, \delta x_2, \ldots, \delta\lambda_2, \delta T_1, \delta T_2$, et ajoutées membre à membre conduiront au résultat suivant :

Dans toute modification, réelle ou virtuelle, compatible avec les équations de liaison (12), *la quantité de chaleur* dQ, *dégagée par le système, est donnée par l'égalité*

$$
\begin{aligned}
(24)\quad \mathrm{E}\,dQ = &- T_1\delta S_1 - T_2\delta S_2 \\
&- (f_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + f_{\lambda_1}\delta\lambda_1) \\
&- (f_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + f_{\lambda_2}\delta\lambda_2) \\
&- (F_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + F_{\lambda_1}\delta\lambda_1 + F_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + F_{\lambda_2}\delta\lambda_2) \\
&- (F'_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + F'_{\lambda_1}\delta\lambda_1 + F'_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + F'_{\lambda_2}\delta\lambda_2) \\
&- \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}
$$

Supposons, en particulier, qu'il s'agisse d'une modification réelle, et faisons, dans l'égalité (24),

$$\delta\alpha_1 = \frac{d\alpha_1}{dt}\,dt, \quad \ldots, \quad \delta\lambda_2 = \frac{d\lambda_2}{dt}\,dt.$$

En vertu des inégalités (15), nous obtiendrons la proposition suivante :

En toute modification réelle d'un système formé de parties inégalement chaudes, qui présentent entre elles des liaisons bilatérales, est dégagée une quantité de chaleur dQ *qui vérifie la condition*

$$(25)\qquad \mathrm{E}\,dQ \geqq - T_1\frac{dS_1}{dt}\,dt - T_2\frac{dS_2}{dt}\,dt.$$

Le signe d'égalité est réservé au cas où la modification considérée n'entraîne aucun travail de la viscosité. Ce dernier cas est réalisé si les températures T_1, T_2 varient seules sans qu'aucune des variables $\alpha_1, \ldots, \lambda_1, \alpha_2, \ldots, \lambda_2$, change de valeur.

La condition (25) s'étend sans peine au cas où le système est formé d'un nombre quelconque de parties 1, 2, ..., q,

Digitized by Google

présentant des températures différentes T_1, T_2, ..., T_q; elle prend alors la forme

$$(25^{bis}) \quad E dQ \geqq -\left(T_1 \frac{dS_1}{dt} + T_2 \frac{dS_2}{dt} + \ldots + T_q \frac{dS_q}{dt}\right) dt.$$

Supposons, en particulier, le système isolé dans l'espace; on a alors

$$dQ = 0$$

et la condition précédente devient

$$(26) \qquad T_1 \frac{dS_1}{dt} + T_2 \frac{dS_2}{dt} + \ldots + T_q \frac{dS_q}{dt} \geqq 0.$$

Cette condition constitue une *généralisation de la proposition énoncée par R. Clausius sur la variation de l'entropie d'un système isolé dont tous les points sont à la même température.*

Revenons aux égalités (21). Moyennant les remarques dont nous les avons fait suivre, on peut les écrire

$$(27) \quad \begin{cases} E\frac{\partial \Upsilon_1}{\partial \alpha_1} - \frac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \alpha_1} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \alpha_1'} - A_1 + E\frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_1} = ER_{\alpha_1}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E\frac{\partial \Upsilon_1}{\partial \lambda_1} - \frac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \alpha_1} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \alpha_1'} - L_1 + E\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_1} = ER_{\lambda_1}, \\ E\frac{\partial \Upsilon_1}{\partial T_1} = EC_1. \end{cases}$$

$$(27^{bis}) \quad \begin{cases} E\frac{\partial \Upsilon_2}{\partial \alpha_2} - \frac{\partial \mathfrak{T}_2}{\partial \alpha_2} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}_2}{\partial \alpha_2'} - A_2 + E\frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_2} = ER_{\alpha_2}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E\frac{\partial \Upsilon_2}{\partial \lambda_2} - \frac{\partial \mathfrak{T}_2}{\partial \lambda_2} + \frac{d}{dt}\frac{\partial \mathfrak{T}_2}{\partial \lambda_2'} - L_2 + E\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_2} = ER_{\lambda_2}, \\ E\frac{\partial \Upsilon_2}{\partial T_2} = EC_2. \end{cases}$$

Posons

$$(28) \quad \begin{cases} E\rho_{\alpha_1} = ER_{\alpha_1} - \Pi M_1 - \Pi' M_1' - \ldots, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E\rho_{\lambda_1} = ER_{\lambda_1} - \Pi P_1 - \Pi' P_1' - \ldots, \end{cases}$$

Digitized by Google

$$(28^{bis})\qquad \begin{cases} E\rho_{\alpha_1} = ER_{\alpha_1} - \Pi M_2 - \Pi' M_2' - \dots, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ E\rho_{\lambda_1} = ER_{\lambda_1} - \Pi P_2 - \Pi' P_2' - \dots. \end{cases}$$

Les égalités (27) et (27bis) deviendront, en observant que

$$-\frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_1} = \mathcal{A}_1, \quad \dots, \quad -\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_1} = \mathcal{L}_1$$

sont les actions que le corps 2 exerce sur le corps 1 et que

$$-\frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_2} = \mathcal{A}_2, \quad \dots, \quad -\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_2} = \mathcal{L}_2,$$

sont les actions que le corps 1 exerce sur le corps 2,

$$(29)\qquad \begin{cases} E\rho_{\alpha_1} = E\dfrac{\partial \Upsilon_1}{\partial x_1} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \alpha_1} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \alpha_1'} - (A_1 + \mathcal{A}_1 + \Pi M_1 + \Pi' M_1' + \dots), \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ E\rho_{\lambda_1} = E\dfrac{\partial \Upsilon_1}{\partial \lambda_1} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \lambda_1} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \lambda_1'} - (L_1 + \mathcal{L}_1 + \Pi P_1 + \Pi' P_1' + \dots), \\ EC_1 = E\dfrac{\partial \Upsilon_1}{\partial T_1}, \end{cases}$$

$$(29^{bis})\qquad \begin{cases} E\rho_{\alpha_2} = E\dfrac{\partial \Upsilon_2}{\partial \alpha_2} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}_2}{\partial \alpha_2} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}_2}{\partial \alpha_2'} - (A_2 + \mathcal{A}_2 + \Pi M_2 + \Pi' M_2' + \dots), \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ E\rho_{\lambda_2} = E\dfrac{\partial \Upsilon_2}{\partial \lambda_2} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda_2} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}_2}{\partial \lambda_2'} - (L_2 + \mathcal{L}_2 + \Pi P_2 + \Pi' P_2' + \dots), \\ EC_2 = E\dfrac{\partial \Upsilon_2}{\partial T_2}. \end{cases}$$

Dans une modification réelle ou virtuelle quelconque du système, on dira que le corps 1 dégage une quantité de chaleur dQ_1, *définie par l'égalité*

$$(30)\qquad dQ_1 = -(\rho_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \dots + \rho_{\lambda_1}\delta\lambda_1 + C_1\delta T_1),$$

tandis que le corps 2 dégage une quantité de chaleur dQ_2, *définie par l'égalité*

$$(30^{bis})\qquad dQ_2 = -(\rho_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \dots + \rho_{\lambda_2}\delta\lambda_2 + C_2\delta T_2).$$

Digitized by Google

Ces définitions sont nécessaires, car, dans notre *Commentaire aux Principes de la Thermodynamique*, la quantité de chaleur dégagée par un corps (ou un ensemble de corps) est définie seulement dans le cas où ce corps (ou cet ensemble de corps) est indépendant des corps extérieurs, et non point dans le cas où il présente avec les corps extérieurs des liaisons bilatérales.

Les égalités (30) et (30bis), jointes aux égalités (28) et (28bis), donnent :

$$\begin{aligned} E(dQ_1 + dQ_2) = &- E(R_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \dots + R_{\lambda_1}\delta\lambda_1 + C_1\delta T_1) \\ &- E(R_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \dots + R_{\lambda_2}\delta\lambda_2 + C_2\delta T_2) \\ &+ \Pi(M_1\delta\alpha_1 + \dots + P_2\delta\lambda_2) \\ &+ \Pi'(M'_1\delta\alpha_1 + \dots + P'_2\delta\lambda_2) \\ &+ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{aligned}$$

Mais, en toute modification réelle ou virtuelle du système, les équations de liaisons (12) demeurent vérifiées. L'égalité précédente devient donc

$$\begin{aligned} dQ_1 + dQ_2 = &- R_{\alpha_1}\delta\alpha_1 - \dots - R_{\lambda_1}\delta\lambda_1 - C_1\delta T_1 \\ &- R_{\alpha_2}\delta\alpha_2 - \dots - R_{\lambda_2}\delta\lambda_2 - C_2\delta T_2 \end{aligned}$$

ou bien, en vertu de l'égalité (20),

$$dQ_1 + dQ_2 = dQ.$$

Lorsqu'un système, indépendant des corps extérieurs, est formé de plusieurs parties, de températures différentes, qui présentent entre elles des liaisons bilatérales, la quantité de chaleur que ce système dégage durant une modification réelle ou virtuelle est la somme algébrique des quantités de chaleur que dégagent ses diverses parties.

Les égalités (23), (28) donnent, en observant que

$$ES_1 = -\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial T_1},$$

Digitized by Google

$$
(31) \quad \left\{
\begin{aligned}
&E\rho_{\alpha_1} = ET_1 \frac{\partial S_1}{\partial \alpha_1} + f_{\alpha_1} + F_{\alpha_1} + F'_{\alpha_1} + \ldots, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&E\rho_{\lambda_1} = ET_1 \frac{\partial S_1}{\partial \lambda_1} + f_{\lambda_1} + F_{\lambda_1} + F'_{\lambda_1} + \ldots, \\
&EC_1 = ET_1 \frac{\partial S_1}{\partial T_1}.
\end{aligned}
\right.
$$

Les égalités (23) et (28 *bis*) donnent de même, en observant que

$$ES_2 = -\frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial T_2},$$

$$
(31\ bis) \quad \left\{
\begin{aligned}
&E\rho_{\alpha_2} = ET_2 \frac{\partial S_2}{\partial \alpha_2} + f_{\alpha_2} + F_{\alpha_2} + F'_{\alpha_2} + \ldots, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
&E\rho_{\lambda_2} = ET_2 \frac{\partial S_2}{\partial \lambda_2} + f_{\lambda_2} + F_{\lambda_2} + F'_{\lambda_2} + \ldots, \\
&EC_2 = ET_2 \frac{\partial S_2}{\partial T_2}.
\end{aligned}
\right.
$$

Ces égalités, jointes aux égalités (30) et (30 *bis*), permettent d'écrire l'égalité

$$
\begin{aligned}
E\left(\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2}\right) = &- E\left(\frac{\partial S_1}{\partial \alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + \frac{\partial S_1}{\partial \lambda_1}\delta\lambda_1 + \frac{\partial S_1}{\partial T_1}\delta T_1\right) \\
&- E\left(\frac{\partial S_2}{\partial \alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + \frac{\partial S_2}{\partial \lambda_2}\delta\lambda_2 + \frac{\partial S_2}{\partial T_2}\delta T_2\right) \\
&- \frac{f_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + f_{\lambda_1}\delta\lambda_1}{T_1} \\
&- \frac{f_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + f_{\lambda_2}\delta\lambda_2}{T_2} \\
&- \frac{F_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + F_{\lambda_1}\delta\lambda_1}{T_1} - \frac{F_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + F_{\lambda_2}\delta\lambda_2}{T_2} \\
&- \frac{F'_{\alpha_1}\delta\alpha_1 + \ldots + F'_{\lambda_1}\delta\lambda_1}{T_1} - \frac{F'_{\alpha_2}\delta\alpha_2 + \ldots + F'_{\lambda_2}\delta\lambda_2}{T_2} \\
&- \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{aligned}
$$

Digitized by Google

Supposons, en particulier, qu'il s'agisse d'une modification réelle et faisons

$$\delta\alpha_1 = \frac{d\alpha_1}{dt}\,dt, \quad \ldots, \quad \delta\lambda_2 = \frac{d\lambda_2}{dt}\,dt.$$

Nous aurons

$$\begin{aligned}(32)\qquad & E\left(\frac{dQ_1}{T_1}+\frac{dQ_2}{T_2}\right) = -E\frac{d}{dt}(S_1+S_2)\,dt \\ & -\frac{f_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt}+\ldots+f_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}}{T_1}\,dt-\frac{f_{\alpha_2}\frac{d\alpha_2}{dt}+\ldots+f_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}}{T_2}\,dt \\ & -\frac{1}{2}\frac{F_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt}+\ldots+F_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}+F_{\alpha_2}\frac{d\alpha_2}{dt}+\ldots+F_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}}{T_1}\,dt \\ & -\frac{1}{2}\frac{F_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt}+\ldots+F_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}+F_{\alpha_2}\frac{d\alpha_2}{dt}+\ldots+F_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}}{T_2}\,dt \\ & -\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ & -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)\left(F_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt}+\ldots+F_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}\right)dt \\ & -\frac{1}{2}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)\left(F_{\alpha_2}\frac{d\alpha_2}{dt}+\ldots+F_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}\right)dt \\ & -\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\end{aligned}$$

Cette égalité (32) n'offre, par elle-même, aucun intérêt, non plus que l'égalité analogue relative à un système formé d'un nombre quelconque q de parties; mais si, faisant croître le nombre de ces parties, nous tendons vers un système dont la température varie d'un point à l'autre d'une manière continue, les facteurs tels que $\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$ tendront tous vers 0, et l'égalité (32), jointe aux inégalités (15), nous donnera la condition

$$(33)\qquad \sum\frac{dQ}{T} \geqq -dt\,\frac{d}{dt}\sum S.$$

Le signe d'égalité est réservé au cas où la modification réelle considérée n'entraîne aucun travail de la viscosité.

Digitized by Google

Supposons, en particulier, que le système parcoure un cycle fermé; la condition (33), intégrée pour ce cycle entier, donne

$$\int \sum \frac{dQ}{T} \geqq \sum S_0 - \sum S_1;$$

mais l'état final du système étant identique à son état initial, le second membre est égal à 0 et nous trouvons

$$\int \sum \frac{dQ}{T} \geqq 0. \tag{34}$$

Ainsi, *lorsqu'un système, indépendant des corps extérieurs, dont la température varie d'une manière continue d'un point à l'autre, décrit un cycle fermé réel, la condition* (34) *est assurément vérifiée.*

Dans cette condition, le signe d'égalité est réservé au cas où la viscosité n'effectue aucun travail durant le parcours du cycle.

Ainsi se trouve généralisé un théorème célèbre de R. Clausius.

§ 6. *Système présentant, avec les corps extérieurs, des liaisons bilatérales.*

Il nous est maintenant facile de traiter d'un système présentant, avec les corps extérieurs, des liaisons bilatérales; pour ne pas introduire de complications inutiles, nous supposerons que ce système ait la même température en tous ses points; le cas d'un système dont la température n'est pas uniforme se traitera de même sans aucune difficulté.

Supposons que le système étudié soit le corps 1 du paragraphe précédent; les corps étrangers se composent des corps qui étaient traités comme tels au paragraphe précédent et du corps 2.

Si l'on observe que l'on a

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + E\Psi,$$

que

$$\frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial \alpha_1} = 0, \ \ldots, \ \frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial \lambda_1} = 0$$

Digitized by Google

enfin que

$$-\mathrm{E}\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_1}=\mathcal{A}_1,\ \ldots,\ -\mathrm{E}\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_1}=\mathcal{L}_1,$$

on voit que l'on a

$$\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\alpha_1}=\frac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial\alpha_1}-\mathcal{A}_1,\ \ldots,\ \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\lambda_1}=\frac{\partial\mathcal{F}_1}{\partial\lambda_1}-\mathcal{L}_1.$$

Les sommes

$$\mathrm{A}_1+\mathcal{A}_1,\ \ldots,\ \mathrm{L}_1+\mathcal{L}_1$$

représentent les actions exercées sur le système 1 par les corps étrangers à ce système; désignons-les simplement par $\mathrm{A}_1, \ldots, \mathrm{L}_1$.

Les n_1 premières égalités (16) deviendront

$$(35)\quad\left\{\begin{array}{l}\mathrm{A}_1-\dfrac{\partial(\mathcal{F}_1-\mathcal{T}_1)}{\partial\alpha_1}-\dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathcal{T}}{\partial\alpha_1'}+f_{\alpha_1}\\ +\mathrm{F}_{\alpha_1}+\mathrm{F}'_{\alpha_1}+\ldots+\Pi\mathrm{M}_1+\Pi'\mathrm{M}'_1+\ldots=0,\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ \mathrm{L}_1-\dfrac{\partial(\mathcal{F}_1-\mathcal{T}_1)}{\partial\lambda_1}-\dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathcal{T}}{\partial\lambda_1'}+f_{\lambda_1}\\ +\mathrm{F}_{\lambda_1}+\mathrm{F}'_{\lambda_1}+\ldots+\Pi\mathrm{P}_1+\Pi'\mathrm{P}'_1+\ldots=0.\end{array}\right.$$

Ce sont les ÉQUATIONS DU MOUVEMENT de notre système; si on les compare aux équations (3), on aperçoit aisément la proposition suivante:

Les équations du mouvement d'un système qui présente, avec les corps extérieurs, des liaisons bilatérales s'écrivent comme les équations du mouvement d'un système indépendant des corps extérieurs, à condition d'ajouter aux actions $\mathrm{A}_1, \ldots, \mathrm{L}_1$, *qui sollicitent réellement le système des actions fictives de deux sortes :*

1° *Des forces de liaison*

$$(\Pi\mathrm{M}_1+\Pi'\mathrm{M}'_1+\ldots),\ \ldots,\ (\Pi'_1\mathrm{P}_1+\Pi\mathrm{P}'_1+\ldots);$$

2° *Des actions de viscosité*

$$(\mathrm{F}_{\alpha_1}+\mathrm{F}'_{\alpha_1}+\ldots),\ \ldots,\ (\mathrm{F}_{\lambda_1}+\mathrm{F}'_{\lambda_1}+\ldots).$$

Digitized by Google

Ces deux sortes d'actions se rapportent aux liaisons que le système présente avec les corps extérieurs.

Les actions extérieures fictives dépendent des quantités $\frac{d_1\alpha}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_1}{dt}$ et des quantités analogues relatives aux corps extérieurs, tandis que les actions extérieures réelles dépendent seulement des variables $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, T_1$ et des variables analogues relatives aux corps extérieurs.

Les COEFFICIENTS CALORIFIQUES du système étudié sont donnés par les égalités (29), que l'on peut écrire.

$$(36)\quad \begin{cases} E\rho_{\alpha_1} = E\dfrac{\partial \Upsilon_1}{\partial \alpha_1} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \alpha_1} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \alpha_1'} - (A_1 + \Pi M_1 + \Pi' M_1' + \ldots), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E\rho_{\lambda_1} = E\dfrac{\partial \Upsilon_1}{\partial \lambda_1} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \lambda_1} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}_1}{\partial \lambda_1'} - (L_1 + \Pi P_1 + \Pi' P_1' + \ldots), \\ EC_1 = E\dfrac{\partial \Upsilon_1}{\partial T_1}. \end{cases}$$

En les comparant aux égalités (5), on voit que *les coefficients calorifiques d'un système qui présente, avec les corps extérieurs, des liaisons bilatérales, se déterminent à partir de l'énergie interne du système, comme si le système était indépendant des corps extérieurs, à la condition d'adjoindre aux actions extérieures qui sollicitent réellement le système les forces fictives de liaisons*

$$(\Pi M_1 + \Pi' M_1' + \ldots), \ldots, (\Pi P_1 + \Pi' P_1' + \ldots),$$

et sans tenir aucun compte de la viscosité relative à ces liaisons.

Les équations (31) s'appliquent également à notre système; comparées aux égalités (7), elles nous montrent que *les coefficients calorifiques d'un système qui présente avec les corps extérieurs des liaisons bilatérales se déterminent, à partir de l'entropie du système, comme si le système était indé-*

Digitized by Google

pendant des corps extérieurs, à la condition d'ajouter aux actions de viscosité internes f_{α_1}, ..., f_{λ_1}, des forces de viscosité

$$(F_{\alpha_1} + F'_{\alpha_1} + \ldots), \ldots, (F_{\lambda_1} + F'_{\lambda_1} + \ldots),$$

provenant des liaisons que le système présente avec les corps extérieurs.

Multiplions les deux membres des égalités (31) respectivement par $\frac{d\alpha_1}{dt}dt$, $\frac{d\beta_1}{dt}dt$, ..., $\frac{d\lambda_1}{dt}dt$ et ajoutons membre à membre les résultats obtenus; nous trouvons

$$\begin{aligned}(37)\qquad E\frac{dQ}{T_1} = -E\frac{dS_1}{dt}dt &+ \frac{f_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + f_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}}{T_1}dt. \\ &+ \frac{F_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + F_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}}{T_1}dt \\ &+ \frac{F'_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + F'_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}}{T_1}dt \\ &+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\end{aligned}$$

La première des inégalités (15) nous enseigne que l'expression

$$f_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + f_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}$$

ne peut jamais être négative; mais les autres conditions (15) ne nous donnent aucun renseignement touchant le signe des expressions

$$F_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + F_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt},$$

$$F'_{\alpha}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + F'_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt}.$$

Ainsi, *lorsqu'un système de température uniforme présente avec les corps extérieurs des liaisons bilatérales, il n'est plus juste de dire, en général, que la transformation compensée* $\left(-E\frac{dS_1}{dt}dt\right)$ *qui accompagne une modification réelle de ce système ne peut surpasser la valeur totale de transforma-*

Digitized by Google

tion $\frac{dQ_1}{T_1}$; *la transformation non compensée peut être négative.*

En intégrant l'égalité (37) pour un cycle fermé, on parvient à la proposition suivante :

Lorsqu'un système, de température à chaque instant uniforme, qui présente avec les corps extérieurs des liaisons bilatérales, parcourt un cycle fermé réel, il peut se faire que l'intégrale $\int \frac{dQ_1}{T_1}$, *étendue à ce cycle, ait une valeur négative.*

Les théorèmes célèbres de R. Clausius pourraient donc conduire à des résultats erronés si on les appliquait à un système tel que celui qui nous occupe; *il est cependant trois cas où ces théorèmes restent assurément vrais pour un système qui présente avec les corps extérieurs des liaisons bilatérales.*

1° *Les portions des corps extérieurs qui sont en contact avec le système sont immobiles.*

En effet, l'expression

$$F_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + F_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt} + F_{\alpha_2}\frac{d\alpha_2}{dt} + \ldots + F_{\lambda_2}\frac{d\lambda_2}{dt}$$

dépend seulement du déplacement relatif des parties que la première liaison (12) met en contact; si les parties appartenant au corps 2 sont immobiles, cette expression devient indépendante de $\frac{d\alpha_2}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda_2}{dt}$ et se réduit à

$$F_{\alpha_1}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + F_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt},$$

en sorte que, d'après les conditions (15), cette dernière quantité ne peut être positive. Il en sera de même des quantités

$$F'_{\alpha}\frac{d\alpha_1}{dt} + \ldots + F'_{\lambda_1}\frac{d\lambda_1}{dt},$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

et la proposition énoncée sera démontrée.

Digitized by Google

2° *Les liaisons du système avec les corps extérieurs sont toutes des soudures.*

Dans ce cas, en effet, on a

$$\begin{aligned} &F_{\alpha_1} = 0, \ldots, F_{\lambda_1} = 0, \\ &F'_{\alpha_1} = 0, \ldots, F'_{\lambda_1} = 0, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

égalités d'où découle sans peine la proposition énoncée.

3° *Les liaisons du système avec les corps extérieurs sont sans viscosité.*

Dans ce cas, les égalités précédentes sont encore vraies, et entraînent encore la conséquence énoncée.

§ 7. *Hypothèse approximative. — Hypothèse de lord Rayleigh.*

Revenons maintenant aux égalités (3) qui peuvent s'étendre, d'après ce qui précède, à un système indépendant des corps extérieurs, mais formé d'un nombre quelconque de parties, portées à des températures différentes et présentant entre elles des liaisons bilatérales.

Les quantités $f_\alpha, f_\beta, \ldots, f_\lambda$, dépendent de

$$\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T, \quad \frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt};$$

elles s'annulent si l'on fait

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0, \quad \frac{d\beta}{dt} = 0, \ldots, \frac{d\lambda}{dt} = 0.$$

L'HYPOTHÈSE la plus simple que l'on puisse faire sur la forme des quantités $f_\alpha, f_\beta, \ldots, f_\lambda$ consiste à supposer que l'on a

$$(38) \quad \left\{ \begin{aligned} f_\alpha &= a_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + a_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + a_\lambda \frac{d\lambda}{dt}, \\ f_\beta &= b_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + b_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + b_\lambda \frac{d\lambda}{dt}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ f_\lambda &= l_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + l_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + l_\lambda \frac{d\lambda}{dt}, \end{aligned} \right.$$

Digitized by Google

les quantités a_α, a_β, ..., l_λ dépendant des variables

$$\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T,$$

mais point de

$$\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}.$$

Désignons par $\mathcal{F}$ la forme quadratique en $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$:

$$\begin{aligned}(39)\qquad \mathcal{F} = &-\left(a_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + a_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + a_\lambda \frac{d\lambda}{dt}\right)\frac{d\alpha}{dt} \\ &-\left(b_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + b_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + b_\lambda \frac{d\lambda}{dt}\right)\frac{d\beta}{dt} \\ &- \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &-\left(l_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + l_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + l_\lambda \frac{d\lambda}{dt}\right)\frac{d\lambda}{dt}.\end{aligned}$$

En vertu des égalités (38), nous aurons

$$(40)\qquad f_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + f_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + f_\lambda \frac{d\lambda}{dt} = -\mathcal{F}.$$

Le premier membre de cette égalité, nul pour un déplacement d'ensemble de tout le système, est négatif en toute autre condition; ainsi, *la forme quadratique $\mathcal{F}$, égale à 0 lorsque le système subit simplement un déplacement d'ensemble qui n'altère ni l'état de chacune de ses parties, ni leur disposition relative, est négative en toute autre circonstance.*

L'hypothèse que nous venons d'indiquer est assurément exacte lorsque les dérivées $\frac{d\alpha}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$ ont toutes de très petites valeurs.

A l'hypothèse précédente, Lord Rayleigh [1] a joint une autre HYPOTHÈSE. Il suppose que l'on a

$$(41)\qquad a_\beta = b_\alpha, \quad \ldots, \quad a_\lambda = l_\alpha, \quad b_\gamma = c_\beta,$$

---

[1] Lord Rayleigh, *Some general theorems relating to vibrations (Proceedings of the London mathematical Society*, vol. IV, p. 357, 1873). — *Theory of sound*, t. I, § 82.

Digitized by Google

égalités qui entraîneraient les suivantes :

$$(42)\quad f_\alpha = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha'},\quad f_\beta = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta'},\quad \ldots,\quad f_\lambda = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda'},$$

où l'on a posé, pour abréger,

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha',\quad \frac{d\beta}{dt} = \beta',\quad \ldots,\quad \frac{d\lambda}{dt} = \lambda'.$$

Il est des cas où les égalités (41) sont assurément vérifiées; mais on n'entrevoit *à priori* aucune raison pour qu'il en soit toujours ainsi.

Lord Rayleigh donne à la fonction $\mathcal{F}$ le nom de *fonction dissipative;* W. Thomson et Tait (1) lui donnent le nom de *dissipativité (dissipativity).*

---

(1) Thomson et Tait, *Treatise on natural philosophy,* 2e édition, vol. I, part I, p. 388.

Digitized by Google

CHAPITRE II

De la viscosité en hydrodynamique.

§ 1. *De la viscosité dans un milieu continu.*

Considérons un milieu continu et décomposons-le en éléments infiniment petits; prenons, tout d'abord, un de ces éléments infiniment petits, détaché du reste de la masse de manière à en devenir indépendant. Si cet élément garde un état physique et chimique invariable, *treize* variables normales suffiront pour fixer à chaque instant ses propriétés.

Ces variables seront:

1° Sa température;

2° Les trois coordonnées de son centre de gravité;

3° Trois variables dont les variations durant un déplacement réel ou virtuel du système seront respectivement égales aux trois composantes de la rotation infinitésimale de l'élément autour d'axes parallèles aux axes coordonnés, menés par son centre de gravité;

4° Trois variables D_1, D_2, D_3, dont les variations pendant une modification réelle ou virtuelle du système sont respectivement égales aux trois dilatations de l'élément suivant les directions des axes coordonnés;

5° Trois variables G_1, G_2, G_3 dont les variations pendant une modification réelle ou virtuelle du système sont respectivement égales aux trois glissements de l'élément suivant les axes coordonnés.

Lorsque l'état d'un corps est défini par un système de variables normales, aucune viscosité ne correspond jamais à la variable T. Les variables du deuxième et du troisième groupe

Digitized by Google

entraînent seulement, par leurs variations, un déplacement d'ensemble de l'élément; à chacune de ces variables ne correspond aucune action de viscosité; aux variables des autres groupes correspondent des actions de viscosité qui ne dépendent pas de ces premières variables.

Nous avons donc à considérer six actions de viscosité

$$\delta_1, \quad \delta_2, \quad \delta_3, \qquad \gamma_1, \quad \gamma_2, \quad \gamma_3,$$

correspondant respectivement aux six variables

$$D_1, \quad D_2, \quad D_3, \qquad G_1, \quad G_2, \quad G_3.$$

Ces six actions dépendent de l'état de l'élément considéré à l'instant considéré; elles dépendent, en outre, de

$$\frac{dD_1}{dt}, \quad \frac{dD_2}{dt}, \quad \frac{dD_3}{dt}, \qquad \frac{dG_1}{dt}, \quad \frac{dG_2}{dt}, \quad \frac{dG_3}{dt},$$

et doivent s'annuler en même temps que ces dérivées. *A titre de première approximation*, nous pouvons les regarder comme des fonctions linéaires et homogènes de ces dérivées et écrire

$$(43)\quad \begin{cases} \delta_1 = dv\left(a_{11}\frac{dD_1}{dt} + a_{12}\frac{dD_2}{dt} + a_{13}\frac{dD_3}{dt} + a_{14}\frac{dG_1}{dt} + a_{15}\frac{dG_2}{dt} + a_{16}\frac{dG_3}{dt}\right), \\ \delta_2 = dv\left(a_{21}\frac{dD_1}{dt} + a_{22}\frac{dD_2}{dt} + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + a_{26}\frac{dG_3}{dt}\right), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \gamma_3 = dv\left(a_{61}\frac{dD_1}{dt} + a_{62}\frac{dD_2}{dt} + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + a_{66}\frac{dG_3}{dt}\right), \end{cases}$$

dv étant le volume de l'élément considéré et les 36 coefficients $a_{11}, a_{12}, \ldots, a_{66}$ étant fonctions des variables qui fixent l'état de l'élément à l'instant t.

Nous écrirons abréviativement les équations (43):

$$(44)\quad \begin{cases} \delta_1 = \Delta_1 dv, \quad \delta_2 = \Delta_2 dv, \quad \delta_3 = \Delta_3 dv, \\ \gamma_1 = \Gamma_1 dv, \quad \gamma_2 = \Gamma_2 dv, \quad \gamma_3 = \Gamma_3 dv. \end{cases}$$

Digitized by Google

Le travail virtuel de la viscosité dans une modification virtuelle de l'élément aura pour expression

$$(45)\quad d\tau = dv\,(\Delta_1\delta D_1 + \Delta_2\delta D_2 + \Delta_3\delta D_3 + \Gamma_1\delta G_1 + \Gamma_2\delta G_2 + \Gamma_3\delta G_3).$$

Considérons maintenant un milieu continu formé par la *soudure* d'une infinité d'éléments semblables au précédent; d'après ce qui a été dit, au Chapitre Ier, § 4, le travail virtuel de la viscosité dans une modification quelconque du système sera la somme des viscosités intrinsèques de chacun des éléments; ce travail virtuel aura donc pour expression

$$(46)\quad d\tau = \int (\Delta_1\delta D_1 + \Delta_2\delta D_2 + \Delta_3\delta D_3 + \Gamma_1\delta G_1 + \Gamma_2\delta G_2 + \Gamma_3\delta G_3)\,dv.$$

Si $u(x, y, z, t)$, $v(x, y, z, t)$, $w(x, y, z, t)$ sont les composantes de la vitesse du milieu au point géométrique fixe (x, y, z), à l'instant t, on aura

$$(47)\quad \begin{cases} \dfrac{dD_1}{dt} = \dfrac{\partial u}{\partial x}, \quad \dfrac{dD_2}{dt} = \dfrac{\partial v}{\partial y}, \quad \dfrac{dD_3}{dt} = \dfrac{\partial w}{\partial z}, \\ \dfrac{dG_1}{dt} = \dfrac{\partial w}{\partial y} + \dfrac{\partial v}{\partial z}, \\ \dfrac{dG_2}{dt} = \dfrac{\partial u}{\partial z} + \dfrac{\partial w}{\partial x}, \\ \dfrac{dG_3}{dt} = \dfrac{\partial v}{\partial x} + \dfrac{\partial u}{\partial y}. \end{cases}$$

D'autre part, si $\lambda(x, y, z)$, $\mu(x, y, z)$, $\nu(x, y, z)$ sont les composantes du déplacement virtuel imposé au point matériel dont les coordonnées initiales sont x, y, z, on a

$$(48)\quad \begin{cases} \delta D_1 = \dfrac{\partial \lambda}{\partial x}, \quad \delta D_2 = \dfrac{\partial \mu}{\partial y}, \quad \delta D_3 = \dfrac{\partial \nu}{\partial z}, \\ \delta G_1 = \dfrac{\partial \nu}{\partial y} + \dfrac{\partial \mu}{\partial z}, \\ \delta G_2 = \dfrac{\partial \lambda}{\partial z} + \dfrac{\partial \nu}{\partial x}, \\ \delta G_3 = \dfrac{\partial \mu}{\partial x} + \dfrac{\partial \lambda}{\partial y}. \end{cases}$$

Digitized by Google

Les égalités (46), (47), (48) permettent de mettre en équation le problème général du mouvement d'un milieu *visqueux* continu.

§ 2. *De la viscosité dans un milieu toujours isotrope.*

Imaginons maintenant que le milieu étudié demeure toujours isotrope, quel que soit le mouvement dont il est animé, et cherchons quelle conséquence cette hypothèse entraîne touchant la forme des fonctions Δ_1, Δ_2, Δ_3, Γ_1, Γ_2, Γ_3. Un problème analytique identique est traité dans la théorie de l'élasticité; nous pouvons ici en admettre purement et simplement le résultat, qui est exprimé par les égalités suivantes:

$$(49)\quad \begin{cases} \Delta_1 = -2\mu \dfrac{dD_1}{dt} - \lambda\left(\dfrac{dD_1}{dt} + \dfrac{dD_2}{dt} + \dfrac{dD_3}{dt}\right), \\ \Delta_2 = -2\mu \dfrac{dD_2}{dt} - \lambda\left(\dfrac{dD_1}{dt} + \dfrac{dD_2}{dt} + \dfrac{dD_3}{dt}\right), \\ \Delta_3 = -2\mu \dfrac{dD_3}{dt} - \lambda\left(\dfrac{dD_1}{dt} + \dfrac{dD_2}{dt} + \dfrac{dD_3}{dt}\right), \\ \Gamma_1 = -\mu \dfrac{dG_1}{dt}, \\ \Gamma_2 = -\mu \dfrac{dG_2}{dt}, \\ \Gamma_3 = -\mu \dfrac{dG_3}{dt}. \end{cases}$$

λ et μ sont deux fonctions des variables qui fixent l'état du milieu au point (x, y, z), à l'instant t, variables qui se réduisent, pour un corps toujours isotrope, à la densité ρ et à la température T.

Dans le cas qui nous occupe, il existe assurément une *fonction dissipative*. Posons, en effet,

$$(50)\quad \mathcal{F} = \mu\left[\left(\frac{dD_1}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dD_2}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dD_3}{dt}\right)^2\right] + \frac{\mu}{2}\left[\left(\frac{dG_1}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dG_2}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dG_3}{dt}\right)^2\right] + \frac{\lambda}{2}\left(\frac{dD_1}{dt} + \frac{dD_2}{dt} + \frac{dD_3}{dt}\right)^2.$$

Digitized by Google

Les égalités (49) pourront s'écrire

$$(51)\quad \begin{cases} \Delta_1 = -\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial\left(\dfrac{dD_1}{dt}\right)}, & \Delta_2 = -\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial\left(\dfrac{dD_2}{dt}\right)}, & \Delta_3 = -\dfrac{d\mathcal{F}}{\partial\left(\dfrac{dD_3}{dt}\right)}, \\ \Gamma_1 = -\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial\left(\dfrac{dG_1}{dt}\right)}, & \Gamma_2 = -\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial\left(\dfrac{dG_2}{dt}\right)}, & \Gamma_3 = -\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial\left(\dfrac{dG_3}{dt}\right)}, \end{cases}$$

La fonction $\mathcal{F}$ étant homogène et de degré 2 par rapport aux six variables

$$(52)\qquad \frac{dD_1}{dt},\quad \frac{dD_2}{dt},\quad \frac{dD_3}{dt},\quad \frac{dG_1}{dt},\quad \frac{dG_2}{dt},\quad \frac{dG_3}{dt},$$

les égalités (51) donnent :

$$(53)\quad \Delta_1\frac{dD_1}{dt}+\Delta_2\frac{dD_2}{dt}+\Delta_3\frac{dD_3}{dt}+\Gamma_1\frac{dG_1}{dt}+\Gamma_2\frac{dG_2}{dt}+\Gamma_3\frac{dG_3}{dt}=-2\mathcal{F}.$$

Le premier membre de l'égalité (53) étant essentiellement négatif, $\mathcal{F}$ doit être positif, quelles que soient les variables (52).

La quantité $2\mathcal{F}$ est une forme quadratique de six variables

$$D_1',\quad D_2',\quad D_3',\quad G_1',\quad G_2',\quad G_3'.$$

Le discriminant de cette forme est

$$\begin{vmatrix} \lambda+2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda+2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda+2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{vmatrix}.$$

Pour que la quantité $\mathcal{F}$ soit toujours positive, il faut et il suffit que ce discriminant et tous les déterminants, mineurs de celui-là, que l'on en déduit en supprimant un certain nombre de lignes et les colonnes correspondantes, soient

Digitized by Google

positifs; on voit sans peine que ces conditions équivalent aux deux suivantes:

$$(54) \qquad \begin{cases} \lambda(\rho, T) > 0, \\ \mu(\rho, T) > 0. \end{cases}$$

Les égalités (49), jointes aux inégalités (54), fournissent les lois du mouvement d'une masse fluide continue, dans les limites où les vitesses sont assez petites pour que l'on puisse appliquer à la viscosité l'hypothèse approximative indiquée au § 7 du Chapitre précédent et pour que l'on puisse regarder le fluide comme demeurant isotrope durant le mouvement.

Les lois de la viscosité des fluides, telles que nous venons de les détailler, sont conformes à celles que, dès 1829 (1), Poisson avait déduites d'hypothèses moléculaires; dans le mémoire de Poisson (2), les deux fonctions λ et μ se nomment respectivement $(-\beta')$ et $(-\beta)$.

Dès le 30 septembre 1822, Cauchy avait présenté à l'Académie des Sciences un mémoire, demeuré inédit, où il traitait de la viscosité interne des corps. Dans ce mémoire, les lois proposées par Cauchy concordent avec celles que l'on déduirait des équations précédentes en y faisant $\lambda = 0$. Cauchy publia (3), en 1828, les équations qu'il avait obtenues en 1822 et les considérations par lesquelles on les pouvait justifier; mais à cette publication, il joignit l'indication (4) d'autres hypothèses qui conduisaient aux équations (49), où les deux coefficients λ et μ sont indépendants.

---

(1) Poisson, *Mémoire sur les équations générales de l'équilibre et du mouvement des corps solides élastiques et des fluides*, lu à l'Académie des Sciences le 12 octobre 1829 (*Journal de l'École polytechnique*, 20e cahier, t. XIII pp. 1-174, 1831).

(2) Poisson, *loc. cit.*, p. 149.

(3) Cauchy, *Sur les équations qui expriment les conditions d'équilibre ou les lois du mouvement intérieur d'un corps solide, élastique ou non élastique.* § 3: *Sur le mouvement intérieur d'un corps solide non élastique* (*Anciens Exercices de mathématiques*, 3e année, p. 183, 1828).

(4) Cauchy, *loc. cit.*, p. 186.

Digitized by Google

Le 18 mars 1822, Navier (1) avait traité, en partant d'hypothèses moléculaires, la viscosité intérieure des fluides incompressibles; dans ce cas, on a constamment

$$\frac{dD_1}{dt} + \frac{dD_2}{dt} + \frac{dD_3}{dt} = 0$$

et la constante λ disparaît des équations de la viscosité.

En 1843, Barré de Saint-Venant (2) aborda à son tour le problème de la viscosité interne des fluides; de sa note, dont l'interprétation laisse place au doute, il semble résulter que Saint-Venant admet comme lois générales de la viscosité des fluides les lois auxquelles conduiraient les équations (49) si l'on y donnait à λ la valeur

$$\lambda = -\frac{2}{3}\mu.$$

Cette valeur, incompatible avec les inégalités (54), est inadmissible; si elle était acceptée, on pourrait communiquer au fluide des vitesses telles que le travail effectué par les actions de viscosité soit positif.

Cette valeur inadmissible

$$\lambda = -\frac{2}{3}\mu$$

est aussi celle qu'adopte Stokes (3) en 1845.

En 1884, M. Oskar-Emil Meyer (4) propose comme lois de la viscosité d'un fluide quelconque les équations en lesquelles se transforment les équations (49) lorsqu'on y fait

$$\lambda = \mu.$$

---

(1) Navier, *Mémoire sur les lois du mouvement des fluides*, lu à l'Académie des Sciences le 18 mars 1822 (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, année 1823, t. VI).

(2) Barré de Saint-Venant, *Note à joindre au mémoire sur la dynamique des fluides* présenté à l'Académie des Sciences le 14 avril 1834 (*Comptes rendus*, t. XVII, p. 1240, 1843).

(3) P.-G. Stokes, *On the theories of the internal friction of fluids in motion, and on the equilibrium and motion of elastic solids* (*Transactions of the Cambridge philosophical Society*, vol. VIII, p. 287, 1845; *Mathematical and physical Papers*, vol. I, p. 75.)

(4) Oskar-Emil Meyer, *Zur Theorie der inneren Reibung* (*Crelle's Journal für die reine und angewandte Mathematik*, t. LXXVIII, p. 130, 1874).

Digitized by Google

C'est, dans la théorie de la viscosité, une hypothèse analogue à celle qu'ont introduite Navier, Poisson et Cauchy dans la théorie de l'élasticité des solides isotropes.

La théorie cinétique des gaz a conduit Maxwell (1) à donner une théorie de la viscosité de ces fluides; cette théorie, limitée au cas de mouvements qui n'altèrent pas la densité du gaz, fournit des équations de même forme que les équations de Navier; le cas général où la densité varie a été traité par O.-E. Meyer (2) et par G. Kirchhoff (3). Tandis que Meyer retrouve ainsi la relation

$$\lambda = \mu$$

à laquelle il était parvenu en 1873, par d'autres considérations, G. Kirchhoff parvient à la relation inadmissible

$$\lambda = -\frac{2}{3}\mu$$

qu'avait proposée Stokes.

C'est pour préparer la voie à cette relation que, dans la théorie générale de la viscosité, G. Kirchhoff (4), désignant μ par ρ et λ par $(-2\rho')$, semble insinuer que cette dernière quantité est négative.

Jusqu'ici, la quantité $\mu(\rho, T)$ n'a joué aucun rôle dans les recherches des expérimentateurs; il nous semble cependant qu'un grand nombre de phénomènes présentés par les fluides au voisinage du point critique s'expliquent en admettant que $\mu(\rho, T)$ croît au delà de toute limite lorsque T, ρ tendent respectivement vers la température critique et la densité critique.

---

(1) Maxwell, *Illustrations of the dynamical theory of gases* (*Philosophical Magazine*, 4e série, t. XIX, p. 31, 1860. — *Scientific Papers*, t. I, p. 391.).

(2) O.-E. Meyer, *Die kinetische Theorie der Gase*, p. 311 (Breslau, 1877).

(3) G. Kirchhoff, *Vorlesungen über mathematische Physik*, IVer Band : *Theorie der Wärme*, p. 175.

(4) G. Kirchhoff, *loc. cit.*, p. 115.

Digitized by Google

CHAPITRE III

De la viscosité dans la diffusion des fluides.

Considérons un mélange de n fluides, désignés par les indices 1, 2, ..., i, ..., j, ..., n. Soit dv un élément de volume du mélange; nous supposerons que le travail virtuel de la viscosité se puisse mettre sous la forme

$$d\tau = \int \mathrm{V}\, dv, \tag{55}$$

V dépendant uniquement des propriétés de l'élément dv, et de la vitesse de variation de chacune de ces propriétés.

Soient u_i, v_i, w_i, les composantes de la vitesse d'un point matériel appartenant au fluide i, ce point matériel se trouvant au point géométrique x, y, z, à l'instant t; soient:

$$\frac{d\mathrm{D}_{1i}}{dt} = \frac{\partial u_i}{\partial x}, \quad \frac{d\mathrm{D}_{2i}}{dt} = \frac{\partial v_i}{\partial y}, \quad \frac{d\mathrm{D}_{3i}}{dt} = \frac{\partial w_i}{\partial z},$$

$$\frac{d\mathrm{G}_{1i}}{dt} = \frac{\partial v_i}{\partial z} + \frac{\partial w_i}{\partial y},$$

$$\frac{d\mathrm{G}_{2i}}{dt} = \frac{\partial w_i}{\partial x} + \frac{\partial u_i}{\partial z},$$

$$\frac{d\mathrm{G}_{3i}}{dt} = \frac{\partial u_i}{\partial y} + \frac{\partial v_i}{\partial x}.$$

Pour un mélange de fluides, animés de vitesses modérées, nous admettrons que l'on a

$$\mathrm{V} = \sum_{i=1}^{i=n} (\mathrm{V}_i + \mathrm{W}_i) \tag{56}$$

avec

$$\mathrm{V}_i = \Delta_{1i}\delta\mathrm{D}_{1i} + \Delta_{2i}\delta\mathrm{D}_{2i} + \Delta_{3i}\delta\mathrm{D}_{3i} + \Gamma_{1i}\delta\mathrm{G}_{1i} + \Gamma_{2i}\delta\mathrm{G}_{2i} + \Gamma_{3i}\delta\mathrm{G}_{3i} \tag{57}$$

Digitized by Google

et

$$(58)\quad \left\{\begin{aligned} W_i = \sum_j \Big\{ &[A_{ij}(u_j - u_i) + B_{ij}(v_j - v_i) + B_{ij}(w_j - w_i)]\,\delta x_i \\ &+ [B_{ij}(u_j - u_i) + A_{ij}(v_j - v_i) + B_{ij}(w_j - w_i)]\,\delta y_i \\ &+ [B_{ij}(u_j - u_i) + B_{ij}(v_j - v_i) + A_{ij}(w_j - w_i)]\,\delta z_i \Big\} \\ &(j = 1, 2, \ldots, i-1, i+1, \ldots, n). \end{aligned}\right.$$

Dans l'égalité (57), les quantités

$$\Delta_{1i}, \quad \Delta_{2i}, \quad \Delta_{3i}, \quad \Gamma_{1i}, \quad \Gamma_{2i}, \quad \Gamma_{3i}$$

sont données par des égalités de même forme que les égalités (49); mais, dans ces égalités, les coefficients λ_i et μ_i sont des fonctions de la température T et des densités partielles $\rho_1, \rho_2 \ldots, \rho_n$, des n fluides au point (x, y, z), à l'instant t.

Dans l'égalité (58), les coefficients A_{ij}, B_{ij} sont des fonctions des mêmes variables.

W_i ne doit pas dépendre du déplacement absolu δx_i, δy_i, δz_i de l'un des points matériels qui se trouvent en x, y, z, à l'instant t, mais seulement des déplacements relatifs

$$\delta x_i - \delta x_j, \quad \delta y_i - \delta y_j, \quad \delta z_i - \delta z_j$$

des divers points matériels; pour cela, il faut et il suffit évidemment que l'on ait

$$(59)\qquad A_{ij} = A_{ji}, \quad B_{ij} = B_{ji}.$$

En vertu de ces égalités (59), le système admet certainement une fonction dissipative. Si l'on désigne par $\mathcal{F}_i$ une fonction analogue à la fonction $\mathcal{F}$ définie par l'égalité (50); si l'on pose

$$(60)\quad \begin{aligned} \mathfrak{G} = \sum_{ij} \Big\{ &A_{ij}[(u_i - u_j)^2 + (v_i - v_j)^2 + (w_i - w_j)^2] \\ &+ 2B_{ij}[(v_i - v_j)(w_i - w_j) + (w_i - w_j)(u_i - u_j) + (u_i - u_j)(v_i - v_j)], \Big\} \end{aligned}$$

le signe Σ_{ij} s'étendant à toutes les combinaisons distinctes des indices i, j, deux à deux; si nous faisons enfin

$$(61)\qquad \mathcal{F} = \sum_{i=1}^{i=n} \mathcal{F}_i + \mathfrak{G},$$

Digitized by Google

le travail $d\tau$ accompli par les actions de viscssité durant le temps dt aura pour valeur

$$d\tau = -dt \int \mathcal{F}\, dv, \tag{62}$$

le signe $\int$ s'étendant à tous les éléments de volume du système; l'expression $\int \mathcal{F}\, dv$ est la *fonction dissipative* du système.

Nous supposerons que la diffusion augmente la valeur absolue du travail des actions de viscosité; qu'elle rend cette valeur absolue plus grande qu'elle ne serait par le seul effet des déformations; en d'autres termes, que *la forme* $\mathfrak{G}$, quadratique en $(u_i - u_j)$, $(v_i - v_j)$, $(w_i - w_j)$, *est une forme définie positive*.

Supposons, pour fixer les idées, qu'il s'agisse d'un mélange de deux fluides seulement; nous aurons alors

$$\begin{aligned}\mathfrak{G} = {} & A_{12}[(u_1-u_2)^2 + (v_1-v_2)^2 + (w_1-w_2)^2] \\ & + 2B_{12}[(v_1-v_2)(w_1-w_2) + (w_1-w_2)(u_1-u_2) + (u_1-u_2)(v_1-v_2)].\end{aligned} \tag{63}$$

Pour que cette quantité soit une forme définie positive, il faut et il suffit que l'on ait

$$\begin{gathered} A_{12} > 0, \\ A_{12}^2 - B_{12}^2 > 0, \\ A_{12}^2 + 2B_{12}^2 - 3A_{12}B_{12}^2 > 0. \end{gathered}$$

Appliquons ces considérations générales à l'étude de la diffusion dans un mélange de deux fluides, en supposant que l'on puisse négliger la viscosité due aux déformations, c'est à dire les quantités qui dépendent des parties $\mathcal{F}_1$, $\mathcal{F}_2$ de la fonction de dissipation. En conservant les notations que nous avons employées dans un mémoire précédent (1), où nous

(1) P. Duhem, *Dissolutions et Mélanges*, premier Mémoire : *Équilibre et mouvement des fluides mélangés* (*Travaux et mémoires des Facultés de Lille*, t. III, mémoire n° 11, p. 95. — Paris, Gauthier-Villars, 1893).

Digitized by Google

avons étudié le problème de la diffusion sans tenir compte de la viscosité, nous aurions, pour le fluide 1, les égalités suivantes :

$$
(64)\quad \left\{
\begin{aligned}
&X_1 - \frac{\partial}{\partial x}\left(\xi + \rho\frac{\partial \xi}{\partial \rho_1}\right) + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} + \frac{\psi_1}{\rho_1}\right)\frac{\partial T}{\partial x}\\
&-\frac{\partial u_1}{\partial t} - u_1\frac{\partial u_1}{\partial x} - v_1\frac{\partial u_1}{\partial y} - w_1\frac{\partial u_1}{\partial z}\\
&-A_{12}(u_1 - u_2) - B_{12}[(v_1 - v_2) + (w_1 - w_2)] = 0,\\
&Y_1 - \frac{\partial}{\partial y}\left(\xi + \rho\frac{\partial \xi}{\partial \rho_1}\right) + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} + \frac{\psi_1}{\rho_1}\right)\frac{\partial T}{\partial y}\\
&-\frac{\partial v_1}{\partial t} - u_1\frac{\partial v_1}{\partial x} - v_1\frac{\partial v_1}{\partial y} - w_1\frac{\partial v_1}{\partial z}\\
&-A_{12}(v_1 - v_2) - B_{12}[(w_1 - w_2) + (u_1 - u_2)] = 0,\\
&Z_1 - \frac{\partial}{\partial z}\left(\xi + \rho\frac{\partial \xi}{\partial \rho_1}\right) + \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} + \frac{\psi_1}{\rho_1}\right)\frac{\partial T}{\partial z}\\
&-\frac{\partial w_1}{\partial t} - u_1\frac{\partial w_1}{\partial x} - v_1\frac{\partial w_1}{\partial y} - w_1\frac{\partial w_1}{\partial z}\\
&-A_{12}(w_1 - w_2) - B_{12}[(u_1 - u_2) + (v_1 - v_2)] = 0.
\end{aligned}
\right.
$$

On peut, pour le fluide 2, écrire des égalités semblables, auxquelles il faut joindre les équations de continuité

$$
(65)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho_1\left(\frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial y} + \frac{\partial w_1}{\partial z}\right) = 0,\\
&\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + \rho_2\left(\frac{\partial u_2}{\partial x} + \frac{\partial v_2}{\partial y} + \frac{\partial w_2}{\partial z}\right) = 0
\end{aligned}
\right.
$$

et une relation supplémentaire indiquant comment varie la température T.

Dans ces équations (64), ψ_1, ψ_2 sont deux fonctions des variables ρ_1, ρ_2, T, liées par l'égalité [1]

$$\psi_1 + \psi_2 = 0;$$

ρ est la densité totale du mélange au point (x, y, z), à l'instant t, en sorte que

$$\rho = \rho_1 + \rho_2;$$

---

[1] *Loc. cit.*, p. 94. Egalité (9).

Digitized by Google

Enfin ξ est une fonction des variables $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n, T$, définie par la condition suivante: Le potentiel thermodynamique interne du système a pour valeur

$$F = \int \rho \xi \, dv,$$

la sommation s'étendant à tous les éléments de volume du système.

Faisons usage de ces équations pour étudier la diffusion d'un sel dissous au sein d'un dissolvant, en nous plaçant dans les conditions expérimentales où les physiciens étudient ce problème.

La seule force agissante est la pesanteur; si nous prenons l'axe des z vertical et dirigé vers le zénith, nous aurons

$$\begin{aligned} X_1 &= X_2 = 0, \\ Y_1 &= Y_2 = 0, \\ Z_1 &= Z_2 = -g. \end{aligned}$$

La température est uniforme (1), en sorte que l'on a

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0.$$

La vitesse de chacun des deux fluides est supposée parallèle à Oz, en sorte que l'on a

$$u_1 = 0, \quad u_2 = 0, \quad v_1 = 0, \quad v_2 = 0.$$

Les deux premières égalités (64) et les deux égalités analogues relatives au fluide 2 deviennent alors

$$(66) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_1}{\partial x} + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_2}{\partial x} = 0, \\ \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_1}{\partial x} + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_2}{\partial x} = 0, \end{cases}$$

(1) Si l'on ne faisait pas cette hypothèse, l'analyse que l'on va développer conduirait à l'interprétation théorique de la classique expérience de M. Soret sur la diffusion au sein d'une dissolution inégalement chauffée en ses diverses parties.

Digitized by Google

$$(66\ bis)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_1}{\partial y} + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_2}{\partial y} = 0, \\ \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_1}{\partial y} + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_2}{\partial y} = 0. \end{cases}$$

Mais, quelles que soient les valeurs, dont l'une au moins diffère de zéro, que l'on donne à X_1, X_2, on a l'inégalité [1]

$$(67)\quad \frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi)X_1^2 + 2\frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)X_1X_2 + \frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)X_2^2 > 0.$$

Le discriminant de la forme quadratique qui forme le premier membre de cette inégalité

$$(68)\quad \mathfrak{D} = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi) & \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi) \\ \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi) & \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi) \end{vmatrix}$$

est donc positif et les égalités (66) et (66 ^{bis}) entraînent les égalités

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \rho_1}{\partial y} = 0,$$
$$\frac{\partial \rho_2}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \rho_2}{\partial y} = 0.$$

ρ_1, ρ_2 sont de simples fonctions d'x, y, z, t, pour lesquelles on a, en vertu des égalités (64),

$$(69)\quad \begin{cases} g + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_1}{\partial z} + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_2}{\partial z} + \dfrac{\partial w_1}{\partial t} + w_1\dfrac{\partial w_1}{\partial z} + A_{12}(w_1 - w_2) = 0, \\ g + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_1}{\partial z} + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_2}{\partial z} + \dfrac{\partial w_2}{\partial t} + w_2\dfrac{\partial w_2}{\partial z} + A_{12}(w_2 - w_1) = 0 \end{cases}$$

---

[1] *Loc. cit.*, p. 69.

Digitized by Google

et, en vertu des égalités (65),

$$(70)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \rho_1}{\partial t} + \rho_1 \dfrac{\partial w_1}{\partial z} = 0, \\ \dfrac{\partial \rho_2}{\partial t} + \rho_2 \dfrac{\partial w_2}{\partial z} = 0. \end{cases}$$

Différentions les égalités (69) par ce rapport à z; nous trouvons

$$(71)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial^3}{\partial \rho_1^3}(\rho\xi)\left(\dfrac{\partial \rho_1}{\partial z}\right)^2 + 2\dfrac{\partial^3}{\partial \rho_1^2 \partial \rho_2}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_1}{\partial z}\dfrac{\partial \rho_2}{\partial z} + \dfrac{\partial^3}{\partial \rho_1 \partial \rho_2^2}(\rho\xi)\left(\dfrac{\partial \rho_2}{\partial z}\right)^2 + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi)\dfrac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\dfrac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2} \\ \quad + \dfrac{\partial^2 w_1}{\partial z\, \partial t} + \left(\dfrac{\partial w_1}{\partial z}\right)^2 + w_1 \dfrac{\partial^2 w_1}{\partial z^2} \\ \quad + A_{12}\left(\dfrac{\partial w_1}{\partial z} - \dfrac{\partial w_2}{\partial z}\right)(+w_1 - w_2)\left(\dfrac{\partial A_{12}}{\partial \rho_1}\dfrac{\partial \rho_1}{\partial z} + \dfrac{\partial A_{12}}{\partial \rho_2}\dfrac{\partial \rho_2}{\partial z}\right) = 0, \\ \dfrac{\partial^3}{\partial \rho_2 \partial \rho_1^2}(\rho\xi)\left(\dfrac{\partial \rho_1}{\partial z}\right)^2 + 2\dfrac{\partial^3}{\partial \rho_2^2 \partial \rho_1}(\rho\xi)\dfrac{\partial \rho_1}{\partial z}\dfrac{\partial \rho_2}{\partial z} + \dfrac{\partial^3}{\partial \rho_2^3}(\rho\xi)\left(\dfrac{\partial \rho_2}{\partial z}\right)^2 + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\dfrac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)\dfrac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2} \\ \quad + \dfrac{\partial^2 w_2}{\partial z\, \partial t} + \left(\dfrac{\partial w_2}{\partial z}\right)^2 + w_2 \dfrac{\partial^2 w_2}{\partial z^2} \\ \quad + A_{12}\left(\dfrac{\partial w_2}{\partial z} - \dfrac{\partial w_1}{\partial z}\right) + (w_2 - w_1)\left(\dfrac{\partial A_{12}}{\partial \rho_1}\dfrac{\partial \rho_1}{\partial z} + \dfrac{\partial A_{12}}{\partial \rho_2}\dfrac{\partial \rho_2}{\partial z}\right) = 0. \end{cases}$$

Différentions ensuite les égalités (70) par rapport à t; nous trouvons les égalités

$$(72)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 \rho_1}{\partial t^2} + \dfrac{\partial \rho_1}{\partial t}\dfrac{\partial w_1}{\partial z} + \rho_1 \dfrac{\partial^2 w_1}{\partial z\, \partial t} = 0, \\ \dfrac{\partial^2 \rho_2}{\partial t^2} + \dfrac{\partial \rho_2}{\partial t}\dfrac{\partial w_2}{\partial z} + \rho_2 \dfrac{\partial^2 w_2}{\partial z\, \partial t} = 0. \end{cases}$$

Supposons maintenant qu'il s'agisse d'une *diffusion très lente*, de telle sorte que les quantités

$$w_1, \quad w_2, \quad \frac{\partial \rho_1}{\partial t}, \quad \frac{\partial \rho_2}{\partial t}$$

Digitized by Google

soient fort petites; supposons, en outre, que le système soit *presque homogène*, en sorte que les quantités

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial z}, \quad \frac{\partial \rho_2}{\partial z}$$

soient aussi fort petites; négligeons les termes qui sont du second ordre par rapport à ces six quantités; les équations (71) prendront la forme

$$(73)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi)\dfrac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\dfrac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2} + \dfrac{\partial^2 w_1}{\partial z\,\partial t} + A_{12}\left(\dfrac{\partial w_1}{\partial z} - \dfrac{\partial w_2}{\partial z}\right) = 0, \\ \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\dfrac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)\dfrac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2} + \dfrac{\partial^2 w_2}{\partial z\,\partial t} + A_{12}\left(\dfrac{\partial w_2}{\partial z} - \dfrac{\partial w_1}{\partial z}\right) = 0, \end{cases}$$

tandis que les égalités (72) deviendront

$$(74)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 \rho_1}{\partial t^2} + \rho_1 \dfrac{\partial^2 w_1}{\partial z\,\partial t} = 0, \\ \dfrac{\partial^2 \rho_2}{\partial t^2} + \rho_2 \dfrac{\partial^2 w_2}{\partial z\,\partial t} = 0. \end{cases}$$

Les égalités (70) et (74) permettent d'éliminer les fonctions w_1, w_2 des égalités (73) pour n'y laisser figurer que les fonctions ρ_1, ρ_2. On obtient ainsi les équations

$$(75)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi)\dfrac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\dfrac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2} - \dfrac{1}{\rho_1}\dfrac{\partial^2 \rho_1}{\partial t^2} - A_{12}\left(\dfrac{1}{\rho_1}\dfrac{\partial \rho_1}{\partial t} - \dfrac{1}{\rho_2}\dfrac{\partial \rho_2}{\partial t}\right) = 0, \\ \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\dfrac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)\dfrac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2} - \dfrac{1}{\rho_2}\dfrac{\partial^2 \rho_2}{\partial t^2} - A_{12}\left(\dfrac{1}{\rho_2}\dfrac{\partial \rho_2}{\partial t} - \dfrac{1}{\rho_1}\dfrac{\partial \rho_1}{\partial t}\right) = 0. \end{cases}$$

Ces équations se simplifient encore si *l'on suppose le milieu assez visqueux pour que* $\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial t^2}$, $\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial t^2}$ *soient négli-*

Digitized by Google

$$(77)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi)\dfrac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\dfrac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2} + \dfrac{A_{12}}{\rho_2}\dfrac{\partial \rho_2}{\partial t} = 0, \\ \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\dfrac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)\dfrac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2} - \dfrac{A_{12}}{\rho_2}\dfrac{\partial \rho_2}{\partial t} = 0. \end{cases}$$

De ces équations nous déduisons, en vertu de l'égalité (68),

$$(78)\quad \mathfrak{D}\frac{\partial^2 \rho_2}{\partial z^2} - \frac{A_{12}}{\rho_2}\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi) + \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\right]\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = 0,$$

$$(79)\quad \mathfrak{D}\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial z^2} + \frac{A_{12}}{\rho_2}\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi) + \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\right]\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = 0.$$

Les quantités $\mathfrak{D}$, A_{12}, ξ, sont des fonctions des variables ρ_1, ρ_2, T; par hypothèse, la dernière variable garde la même valeur à tout instant, en tous les points du système et les deux dernières varient peu d'un instant à l'autre et d'un point à l'autre; on peut donc, moyennant les approximations qui ont servi à établir les égalités (78) et (79), y traiter les trois quantités

$$\mathfrak{D},$$

$$\frac{A_{12}}{\rho_2}\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi) + \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\right],$$

$$\frac{A_{12}}{\rho_2}\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi) + \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\right]$$

comme des constantes dont la valeur dépend de la température du système et de la concentration moyenne de la dissolution. Dès lors, l'équation (78) devient une équation aux dérivées partielles du second ordre qui détermine la fonction ρ_2; la fonction ρ_2 une fois connue, l'équation (79) détermine la fonction ρ_1.

L'équation (78) a été proposée par Fick (1), en 1855; il l'a obtenue par des considérations imitées de celles qui avaient conduit Fourier aux lois de la conductibilité calorifique. En la

(1) Fick, *Poggendorff's Annalen*, t. XCIV, p. 59, 1855.

Digitized by Google

reliant, comme nous venons de le faire, à la théorie analytique générale de la diffusion, on voit mieux les nombreuses hypothèses approximatives qu'elle suppose.

En outre, lorsque la dissolution étudiée est formée par un corps non volatil dissous dans un menstrue volatil, l'étude de la tension de vapeur saturée dans la dissolution permet de déterminer, au moins d'une manière approchée, les valeurs de

$$\mathfrak{D},$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho_1^2}(\rho\xi) + \frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi)\right],$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \rho_1 \partial \rho_2}(\rho\xi) + \frac{\partial^2}{\partial \rho_2^2}(\rho\xi)\right].$$

La relation de Fick peut alors servir à déterminer la valeur du coefficient A_{12}.

Les deux exemples que nous venons de traiter mettent en évidence l'importance de l'étude de la viscosité; plus tard, nous rencontrerons la viscosité dans l'étude des changements d'état physique et dans les réactions chimiques.

Digitized by Google

DEUXIÈME PARTIE

DU FROTTEMENT

CHAPITRE PREMIER

Du frottement en général.

§ 1. *Du frottement dans un système indépendant des corps extérieurs.*

La théorie de la viscosité, développée dans la première partie de ce Mémoire, est la suite naturelle des prémisses posées dans notre *Commentaire aux principes de la thermodynamique*. Il n'en est plus de même de la théorie du frottement que nous allons maintenant développer; ainsi que nous l'avons exposé au § 1 et au § 2 de l'Introduction, les faits de frottement les plus simples sont nettement en dehors d'une hypothèse fondamentale dont sont indépendantes les propositions établies dans la première partie de notre *Commentaire*, mais dont dépendent essentiellement, au contraire, les propositions établies dans les deux autres parties. Cette hypothèse est la suivante :

Lorsque l'on connaît les valeurs des variables qui définissent l'état d'un système indépendant des corps extérieurs, les valeurs des actions extérieures capables de maintenir le système en équilibre dans cet état sont déterminées sans ambiguïté.

Avant d'abandonner cette hypothèse, rappelons-en les conséquences essentielles :

Digitized by Google

Soit un système indépendant des corps extérieurs et ayant la même température absolue T en tous ses points; soient $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, n variables normales qui, jointes à la température T, définissent l'état du système; soit, enfin, U $(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T)$ l'énergie interne du système.

Si l'hypothèse précédente est vérifiée, il existe une fonction uniforme $\mathcal{F}$ $(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T)$, désignée sous le nom de potentiel thermodynamique interne du système, qui jouit des propriétés suivantes :

1° L'énergie interne du système est liée à cette fonction par la relation

$$\text{(80)} \qquad EU = \mathcal{F} - T\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T};$$

2° Les équations du mouvement du système sont les équations

$$\text{(81)} \quad \begin{cases} A + \dfrac{\partial(\mathfrak{T} - \mathcal{F})}{\partial \alpha} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} + f_\alpha = 0, \\ B + \dfrac{\partial(\mathfrak{T} - \mathcal{F})}{\partial \beta} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta'} + f_\beta = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ L + \dfrac{\partial(\mathfrak{T} - \mathcal{F})}{\partial \lambda} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} + f_\lambda = 0, \end{cases}$$

$\mathfrak{T}$ étant la force vive du système; A, B, ..., L, les actions exercées sur le système par les corps extérieurs; $f_\alpha, f_\beta, \ldots, f_\lambda$, les actions de viscosité, dont les caractères généraux ont été étudiés au Chapitre Ier de la première partie de ce Mémoire.

Posons

$$\text{(82)} \quad \begin{cases} \delta a = \mu_{11}\delta\alpha + \mu_{12}\delta\beta + \ldots + \mu_{1n}\delta\lambda, \\ \delta b = \mu_{21}\delta\alpha + \mu_{22}\delta\beta + \ldots + \mu_{2n}\delta\lambda, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \delta l = \mu_{n1}\delta\alpha + \mu_{n2}\delta\beta + \ldots + \mu_{nn}\delta\lambda \end{cases}$$

Digitized by Google

et aussi

$$(83)\qquad \begin{cases} a' = \mu_{11}\dfrac{d\alpha}{dt} + \mu_{12}\dfrac{d\beta}{dt} + \ldots + \mu_{1n}\dfrac{d\lambda}{dt}, \\ b' = \mu_{21}\dfrac{d\alpha}{dt} + \mu_{22}\dfrac{d\beta}{dt} + \ldots + \mu_{2n}\dfrac{d\lambda}{dt}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ l' = \mu_{n1}\dfrac{d\alpha}{dt} + \mu_{n2}\dfrac{d\beta}{dt} + \ldots + \mu_{nn}\dfrac{d\lambda}{dt}, \end{cases}$$

équations où $\mu_{11}, \mu_{12}, \ldots, \mu_{nn}$ représentent n^2 fonctions de $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ dont le déterminant

$$\begin{vmatrix} \mu_{11} & \mu_{12} & \ldots & \mu_{1n} \\ \mu_{21} & \mu_{22} & \ldots & \mu_{2n} \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots & \ldots\ldots \\ \mu_{n1} & \mu_{n2} & \ldots & \mu_{nn} \end{vmatrix}$$

n'est pas nul.

Lorsque l'on se donne une variation virtuelle du système $\delta\alpha, \delta\beta, \ldots, \delta\lambda$, les équations (82) font connaître sans ambiguïté les valeurs correspondantes des quantités infiniment petites $\delta a, \delta b, \ldots, \delta l$; et, réciproquement, si l'on se donne les valeurs de ces quantités $\delta a, \delta b, \ldots, \delta l$, la variation virtuelle du système est déterminée.

Lorsqu'on se donne les vitesses $\dfrac{d\alpha}{dt}, \dfrac{d\beta}{dt} \ldots, \dfrac{d\lambda}{dt}$ du système à un instant quelconque d'une modification réelle, les équations (83) font connaître sans ambiguïté les valeurs correspondantes de $a', b', \ldots, l'$ et réciproquement.

Nous dirons désormais que l'ensemble

$$\delta a, \delta\beta, \ldots, \delta l, \delta T$$

constitue une *modification virtuelle* du système, et que l'ensemble

$$a'\,dt, b'\,dt, \ldots, l'\,dt, \frac{dT}{dt}\,dt$$

constitue une *modification réelle* du système.

Digitized by Google

Si toutes les expressions de la forme

$$\mu_{i1}\,da + \mu_{i2}\,d\beta + \ldots + \mu_{in}\,d\lambda$$

sont des différentielles totales, les équations (82) et (83) peuvent être regardées comme définissant de nouvelles variables normales a, b, ..., l, susceptibles d'être substituées aux variables α, β, ..., λ; mais nous ne ferons point cette hypothèse; pour l'exactitude de ce qui va suivre, il n'est point nécessaire de supposer que les équations (82) soient intégrables.

On peut supposer que l'on résolve les équations (82) sous la forme

$$(82^{bis}) \qquad \begin{cases} \delta\alpha = \mu'_{11}\,\delta a + \mu'_{21}\,\delta b + \ldots + \mu'_{n1}\,\delta l, \\ \delta\beta = \mu'_{12}\,\delta a + \mu'_{22}\,\delta b + \ldots + \mu'_{n2}\,\delta l, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \delta\lambda = \mu'_{1n}\,\delta a + \mu'_{2n}\,\delta b + \ldots + \mu'_{nn}\,\delta l, \end{cases}$$

μ'_{11}, μ'_{21}, ..., μ'_{nn} étant n^2 fonctions de α, β, ..., λ, qui se forment aisément au moyen des fonctions μ_{11}, μ_{12}, ... μ_{1n}.

Posons

$$(84) \qquad \begin{cases} \mathcal{A} = \mu'_{11}\mathrm{A} + \mu'_{12}\mathrm{B} + \ldots + \mu'_{1n}\mathrm{L}, \\ \mathcal{B} = \mu'_{21}\mathrm{A} + \mu'_{22}\mathrm{B} + \ldots + \mu'_{n2}\mathrm{L}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathcal{L} = \mu'_{n1}\mathrm{A} + \mu'_{n2}\mathrm{B} + \ldots + \mu'_{nn}\mathrm{L}. \end{cases}$$

Il est facile de voir que le travail des actions extérieures au système aura pour valeur, durant une modification virtuelle,

$$(85) \qquad \mathcal{A}\delta a + \mathcal{B}\delta b + \ldots + \mathcal{L}\delta l$$

et, durant une modification réelle,

$$(85^{bis}) \qquad (\mathcal{A}a' + \mathcal{B}b' + \ldots + \mathcal{L}l')\,dt.$$

Posons

$$(86) \qquad \begin{cases} \Phi_a = \mu'_{11}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial a} + \mu'_{12}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{1n}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda}, \\ \Phi_b = \mu'_{21}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial a} + \mu'_{22}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{2n}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \Phi_l = \mu'_{n1}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial a} + \mu'_{n2}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{nn}\dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda}. \end{cases}$$

Digitized by Google

Dans une modification virtuelle quelconque du système, on aura

$$\delta\mathcal{F} = \Phi_a\delta a + \Phi_b\delta b + \ldots + \Phi_l\delta l + \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial T}\delta T, \tag{87}$$

et, dans une modification réelle,

$$\frac{d\mathcal{F}}{dt}dt = \left(\Phi_a a' + \Phi_b b' + \ldots + \Phi_l l' + \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial T}\frac{dT}{dt}\right)dt. \tag{87bis}$$

En vertu des égalités (83), $\mathfrak{T}$, qui est une forme quadratique en $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$, est aussi une forme quadratique en $a', b', \ldots, l'$.

Posons

$$\left\{\begin{aligned}
J_a &= \mu'_{11}\left(\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha'}\right) + \mu'_{12}\left(\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\beta} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\beta'}\right) + \ldots + \mu'_{1n}\left(\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\lambda} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\lambda'}\right),\\
J_b &= \mu'_{21}\left(\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha'}\right) + \mu'_{22}\left(\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\beta} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\beta'}\right) + \ldots + \mu'_{2n}\left(\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\lambda} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\lambda'}\right),\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
J_l &= \mu'_{n1}\left(\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\alpha'}\right) + \mu'_{n2}\left(\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\beta} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\beta'}\right) + \ldots + \mu'_{nn}\left(\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\lambda} - \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathfrak{T}}{\partial\lambda'}\right).
\end{aligned}\right. \tag{88}$$

Le travail des forces d'inertie aura pour valeur, durant une modification virtuelle du système,

$$J_a\delta a + J_b\delta b + \ldots + J_l\delta l \tag{89}$$

et, durant une modification réelle,

$$(J_a a' + J_b b' + \ldots + J_l l')\,dt. \tag{89bis}$$

Posons enfin

$$\left\{\begin{aligned}
\varphi_a &= \mu'_{11}f_\alpha + \mu'_{12}f_\beta + \ldots + \mu'_{1n}f_\lambda,\\
\varphi_b &= \mu'_{21}f_\alpha + \mu'_{22}f_\beta + \ldots + \mu'_{2n}f_\lambda,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
\varphi_l &= \mu'_{n1}f_\alpha + \mu'_{n2}f_\beta + \ldots + \mu'_{nn}f_\lambda.
\end{aligned}\right. \tag{90}$$

Les quantités $\varphi_a, \varphi_b, \ldots, \varphi_l$ pourront être regardées comme des fonctions de $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, T et de $a', b', \ldots, l'$, s'annulant toutes lorsque toutes ces quantités sont égales à 0. Le travail

Digitized by Google

de la viscosité aura pour valeur, dans une modification virtuelle du système,

$$\varphi_a \delta a + \varphi_b \delta b + \ldots + \varphi_l \delta l \tag{91}$$

et, dans une modification réelle,

$$(\varphi_a a' + \varphi_b b' + \ldots + \varphi_l l')\, dt. \tag{91^{bis}}$$

Multiplions les équations (81) respectivement par $\mu_{11}, \mu_{12}, \ldots, \mu_{1n}$, et ajoutons membre à membre les résultats obtenus, en tenant compte des égalités (84), (86), (88), (90); nous trouvons la première des égalités :

$$\left\{\begin{array}{l} \mathcal{A} - \Phi_a + J_a + \varphi_a = 0, \\ \mathcal{B} - \Phi_b + J_b + \varphi_b = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathcal{L} - \Phi_l + J_l + \varphi_l = 0. \end{array}\right. \tag{92}$$

Les $(n-1)$ dernières s'établissent d'une manière analogue.

Ces équations sont une simple transformation des équations (81); elles sont subordonnées aux mêmes hypothèses que ces dernières.

Supposons maintenant que L'ON RENONCE A L'HYPOTHÈSE RAPPELÉE AU COMMENCEMENT DE CE PARAGRAPHE; on ne sera plus tenu d'admettre l'exactitude des équations (92); à ces équations, on en pourra substituer d'autres, plus générales, l'admission de ces équations constituant une hypothèse nouvelle.

Toutefois, avant d'indiquer cette hypothèse, nous introduirons une RESTRICTION ESSENTIELLE : *le système se compose d'un corps continu; ou bien, s'il présente des surfaces de discontinuité, les parties que ces surfaces séparent sont soudées ensemble.*

Nous examinerons plus loin le cas où le système se compose de plusieurs corps en contact non soudés le long de la surface qui les sépare.

Voici quelle sera notre HYPOTHÈSE FONDAMENTALE :

Il existe : 1° *Une fonction uniforme* $\mathcal{F}(\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T)$ *des*

Digitized by Google

variables normales qui définissent l'état du système, fonction qui est liée à l'énergie interne par l'égalité (80);

2° n^2 *fonctions* $\mu_{11}, \mu_{12}, \ldots, \mu_{nn}$ *des variables* $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, *fonctions dont le déterminant n'est pas nul;*

Qui sont telles que l'on ait (1), *à chaque instant du mouvement du système,*

$$(93)\qquad \begin{cases} \mathcal{A} - \Phi_a + J_a + \varphi_a + g_a \dfrac{a'}{|a'|} = 0, \\ \mathcal{B} - \Phi_b + J_b + \varphi_b + g_b \dfrac{b'}{|b'|} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathcal{L} - \Phi_l + J_l + \varphi_l + g_l \dfrac{l'}{|l'|} = 0. \end{cases}$$

Les quantités $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \ldots, \mathcal{L}$ *sont définies par les égalités* (84); *les quantités* $\Phi_a, \Phi_b, \ldots, \Phi_l$, *par les égalités* (86); *les quantités* $J_a, J_b, \ldots, J_l$, *par les égalités* (88); *enfin les quantités* $\varphi_a, \varphi_b, \ldots, \varphi_l$, *par les égalités* (90), *où les fonctions* $f_a, f_\beta, \ldots, f_\lambda$ *sont soumises aux hypothèses exposées dans la première partie de ce Mémoire.*

Les quantités $g_a, g_b, \ldots, g_l$ *dépendent:*

1° *De la température* T *du système;*

2° *Des variables normales* $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$ *qui le définissent;*

3° *Des actions extérieures* A, B, ..., L *que le système subit* (2);

4° *Des vitesses* $\dfrac{d\alpha}{dt}, \dfrac{d\beta}{dt}, \ldots, \dfrac{d\lambda}{dt}$.

On peut dire, si l'on veut, que les quantités $g_a, g_b, \ldots, g_l$ *dépendent des variables*

$$\begin{matrix} T, \alpha, \beta, \ldots, \lambda, \\ \mathcal{A}, \mathcal{B}, \ldots, \mathcal{L}, \\ a', b', \ldots, l'. \end{matrix}$$

---

(1) Selon l'usage, |A| signifie *valeur absolue de* A.

(2) Nous aurions pu, en formulant (1re Partie, Chapitre I, § 2) les hypothèses fondamentales touchant la viscosité, faire une hypothèse analogue touchant les fonctions $f_\alpha, f_\beta, \ldots, f_\lambda$; mais il ne paraît pas qu'aucun fait expérimental nécessite l'introduction de cette généralisation dans la définition des fonctions $f_\alpha, f_\beta, \ldots, f_\lambda$.

Digitized by Google

Les quantités g_a, g_b, ..., g_l ne tendent pas en général vers 0, *lorsque a', b', ..., l' tendent vers* 0, *mais vers des limites finies γ_a, γ_b, ..., γ_l, qui sont des fonctions des variables*

$$T, \alpha, \beta, \ldots, \lambda,$$
$$A, B, \ldots, L.$$

Enfin, on a

$$g_a \leqq 0, g_b \leqq 0, \ldots, g_l \leqq 0.$$

On voit sans peine que de semblables hypothèses ne peuvent pas être vraies quelles que soient les n^2 fonctions $\mu_{11}, \mu_{12}, \ldots, \mu_{nn}$. Lorsque ces fonctions auront été choisies de manière à vérifier les hypothèses précédentes, nous dirons que les équations (82) définissent des *modifications virtuelles principales* du système ; les équations (83) définissent alors des *modifications réelles principales*.

Ayant un système de fonctions $\mu_{11}, \mu_{12}, \ldots, \mu_{nn}$ qui définissent des modifications virtuelles principales, on en obtiendra évidemment un autre si l'on prend les fonctions ;

$$\varpi'_{11} = \psi_1 \mu_{11}, \varpi'_{12} = \psi_1 \mu_{12}, \ldots, \varpi'_{1n} = \psi_1 \mu_{1n},$$
$$\varpi'_{21} = \psi_2 \mu_{21}, \varpi'_{22} = \psi_2 \mu_{22}, \ldots, \varpi'_{2n} = \psi_2 \mu_{2n},$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\varpi'_{n1} = \psi_n \mu_{n1}, \varpi'_{n2} = \psi_n \mu_{n2}, \ldots, \varpi'_{nn} = \psi_n \mu_{nn},$$

$\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$, étant n fonctions des variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$.

Nous compléterons nos hypothèses sur le frottement par la suivante :

Parmi les n quantités infiniment petites δa, δb, ..., δl, données par les égalités (82), *il en est six δm, ..., δn qui jouissent de la propriété suivante : lorsque celles-là seules diffèrent de zéro, le système éprouve un déplacement d'ensemble dans l'espace, sans que ses diverses parties éprouvent ni changement d'état, ni changement de position relative ; celle des quantités g_a, g_b, ..., g_l qui leur correspondent sont identiquement nulles.*

Digitized by Google

L'expression

$$\left(g_a \frac{a'^2}{|a'|} + g_b \frac{b'^2}{|b'|} + \ldots + g_l \frac{l'^2}{|l'|}\right) dt$$

se nommera *travail accompli par le frottement* durant le temps dt; ce travail est négatif en général, à moins que le mouvement du système pendant le temps dt ne se réduise à un déplacement d'ensemble, cas auquel ce travail est nul.

§ 2. *Conditions d'équilibre du système précédent.*

Nous allons montrer qu'*un système entouré de corps extérieurs invariables, ayant même température que lui, et dont il demeure indépendant, demeure en équilibre si on le place sans vitesse initiale dans un état où l'on a*

$$(94)\qquad \begin{cases} \gamma_a < \mathfrak{A} - \Phi_a < -\gamma_a, \\ \gamma_b < \mathfrak{B} - \Phi_b < -\gamma_b, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \gamma_l < \mathfrak{L} - \Phi_l < -\gamma_l. \end{cases}$$

$$(95)\qquad \begin{cases} \mathfrak{A} - \Phi_m = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathfrak{N} - \Phi_n = 0. \end{cases}$$

Les six égalités (95) correspondent aux six quantités $\delta a, \ldots, \delta l$, qui définissent un déplacement d'ensemble du système; ce sont les six équations d'équilibre que l'on obtiendrait seules si le système était un solide invariable.

Pour démontrer ce théorème, imaginons que le système se trouve, à l'instant t_0, sans vitesse initiale, dans un état où les conditions (94) et (95) sont vérifiées; supposons qu'il se mette en mouvement; à tout instant t, postérieur à t_0, on aura les égalités (93) et

$$(96)\qquad \begin{cases} \mathfrak{A} - \Phi_m + J_m = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathfrak{N} - \Phi_n + J_n = 0. \end{cases}$$

Digitized by Google

Multiplions les égalités (93) respectivement par $a'dt$, $b'dt$, ..., $l'dt$; les égalités (96) par $m'dt$, ..., $n'dt$; ajoutons membre à membre les résultats obtenus et intégrons de l'instant t_0 à un instant t_1, postérieur à t_0. Nous trouvons l'égalité

$$\begin{aligned}
&\int_{t_0}^{t_1} (\mathrm{J}_a a' + \mathrm{J}_b b' + \ldots + \mathrm{J}_l l' + \mathrm{J}_m m' + \ldots + \mathrm{J}_n n')\, dt \\
&+ \int_{t_0}^{t_1} \left[\left(\mathfrak{A} - \Phi_a + g_a \frac{a'}{|a'|} \right) a' + \left(\mathfrak{B} - \Phi_b + g_b \frac{b'}{|b'|} \right) b' + \ldots \right. \\
&\qquad \left. + \left(\mathfrak{L} - \Phi_l + g_l \frac{l'}{|l'|} \right) l' + (\mathfrak{M} - \Phi_m)\, m' + \ldots + (\mathfrak{N} - \Phi_n)\, n' \right] dt \\
&+ \int_{t_0}^{t_1} (\varphi_a a' + \varphi_b b' + \ldots + \varphi_l l')\, dt = 0.
\end{aligned} \tag{97}$$

Discutons cette égalité (97).

Le premier terme du premier membre

$$\int_{t_0}^{t_1} (\mathrm{J}_a a' + \mathrm{J}_b b' + \ldots + \mathrm{J}_l l' + \mathrm{J}_m m' + \ldots + \mathrm{J}_n n')\, dt$$

est le travail accompli de l'instant t_0 à l'instant t par les forces d'inertie; la force vive du système à l'instant t étant nulle, ce premier terme se réduit à $-\mathfrak{T}_1$, $\mathfrak{T}_1$ étant la force vive du système à l'instant t_1; il est donc essentiellement négatif.

Le troisième terme

$$\int_{t_0}^{t_1} (\varphi_a a' + \varphi_b b' + \ldots + \varphi_l l')\, dt$$

est le travail de la viscosité entre les instants t_0 et t_1; il est aussi essentiellement négatif, à moins que le mouvement du système ne se réduise à un déplacement d'ensemble, cas auquel il est nul.

Si l'on prend l'instant t_1 assez voisin de l'instant t_0, l'état du système pendant tout l'intervalle de temps compris entre ces deux instants différera aussi peu que l'on voudra de son état à l'instant t_0; dès lors, en vertu des égalités (95), $(\mathfrak{M} - \Phi_m)$, ..., $(\mathfrak{N} - \Phi_n)$ seront aussi voisins de 0 que l'on

Digitized by Google

voudra, tandis qu'en vertu des conditions (94), les quantités

$$\mathfrak{A} - \Phi_a + g_a \frac{a'}{|a'|},$$
$$\mathfrak{B} - \Phi_b + g_b \frac{b'}{|b'|},$$
$$\dots\dots\dots\dots\dots$$
$$\mathfrak{L} - \Phi_l + g_l \frac{l'}{|l'|}$$

auront des valeurs finies, respectivement de signe contraire à $a', b', \dots, l'$. A moins donc que le mouvement du système entre les instants t_0 et t_1 ne se réduise à un mouvement d'ensemble, le second terme du premier membre de l'égalité (97) est certainement négatif.

Si le mouvement du système entre les instants t_0 et t_1 ne se réduisait pas à un mouvement d'ensemble, la production de ce mouvement entraînerait l'égalité contradictoire (97) et serait impossible; d'ailleurs, le système ne peut prendre non plus aucun mouvement d'ensemble, sans changement d'état et de disposition relative de ses diverses parties, puisqu'il vérifie les conditions d'équilibre (95) d'un solide invariable.

La proposition énoncée est donc démontrée.

Excédant les limites de la proposition précédente, nous admettons l'hypothèse suivante :

HYPOTHÈSE. — *Pour qu'un système entouré de corps extérieurs invariables, de même température que lui, et dont il est indépendant, soit en équilibre, il faut et il suffit que l'on ait les conditions*

$$(98)\qquad \begin{cases} \gamma_a \gtreqless \mathfrak{A} - \Phi_a \gtreqless -\gamma_a, \\ \gamma_b \gtreqless \mathfrak{B} - \Phi_b \gtreqless -\gamma_b, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \gamma_l \gtreqless \mathfrak{L} - \Phi_l \gtreqless -\gamma_l. \end{cases}$$

$$(95)\qquad \begin{cases} \mathfrak{M} - \Phi_m = 0, \\ \dots\dots\dots\dots \\ \mathfrak{N} - \Phi_n = 0. \end{cases}$$

Digitized by Google

Dès maintenant il est possible d'apercevoir que les conditions d'équilibre que nous venons d'obtenir sont sauves des contradictions expérimentales auxquelles se heurtaient les conditions d'équilibre établies sans tenir compte du frottement.

1° Les quantités

$$\gamma_a, \gamma_b, \ldots, \gamma_l,$$
$$\mathfrak{A} - \Phi_a, \mathfrak{B} - \Phi_b, \ldots, \mathfrak{L} - \Phi_l, \mathfrak{M} - \Phi_m, \ldots, \mathfrak{N} - \Phi_n$$

sont des fonctions des variables

$$\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T,$$
$$A, B, \ldots, L.$$

Dès lors, il est facile de voir que *si l'on se donne la température absolue* T *et les actions extérieures* A, B, ..., L, *il existera, en général, une infinité de systèmes de valeurs des variables normales* α, β, ..., λ, *dont chacun définira un état d'équilibre du système matériel; ces systèmes de valeurs formeront un ensemble continu.*

2° Si l'on ne tenait pas compte du frottement, on trouverait comme conditions nécessaires et suffisantes de l'équilibre du système les égalités :

$$(99) \qquad \begin{cases} A - \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} = 0, \\ B - \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} = 0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ L - \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} = 0. \end{cases}$$

Multiplions la première de ces égalités (99) par μ_{i1}, la seconde par μ_{i2}, ..., la dernière par μ_{in} et ajoutons membre à membre les résultats obtenus, en tenant compte des égalités (84) et (86); nous trouvons la première des égalités

$$(100) \qquad \begin{cases} \mathfrak{A} - \Phi_a = 0, \mathfrak{B} - \Phi_b = 0, \ldots, \mathfrak{L} - \Phi_l = 0, \\ \mathfrak{M} - \Phi_m = 0, \ldots, \mathfrak{N} - \Phi_n = 0, \end{cases}$$

qui sont ainsi équivalentes aux égalités (99).

Digitized by Google

Les quantités γ_α, γ_β, ..., γ_λ étant négatives, lorsque les égalités (100) sont vérifiées, les conditions (98) et (95) sont satisfaites; mais, en général, la réciproque de cette proposition n'est pas vraie. On peut donc énoncer la proposition suivante:

Tout état d'un système qui est état d'équilibre selon la thermodynamique classique, est encore état d'équilibre selon la théorie qui est ici développée; mais cette théorie indique la possibilité d'une infinité d'états d'équilibre que la thermodynamique classique ne faisait pas prévoir.

Les états d'équilibre déterminés en tenant compte du frottement offrent donc, de prime abord, les caractères essentiels que nous avions attribués aux *états de faux équilibre*.

§ 3. *Coefficients calorifiques du système précédent.*

Les coefficients calorifiques relatifs aux variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, T, qui déterminent le système sont définis au moyen du principe de la conservation de l'énergie, qui s'applique aussi bien aux systèmes offrant du frottement qu'aux systèmes qui en sont dépourvus; la quantité de chaleur que le système dégage dans une modification réelle quelconque a pour valeur

$$(101)\qquad dQ = -\left(R_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + R_\beta \frac{d\beta}{dt} + \ldots + R_\lambda \frac{d\lambda}{dt} + c\frac{dT}{dt}\right) dt,$$

R_α, R_β, ..., R_λ, c étant déterminés par les égalités

$$(102)\qquad \begin{cases} E\dfrac{\partial U}{\partial \alpha} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \alpha'} - A = ER_\alpha, \\ E\dfrac{\partial U}{\partial \beta} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \beta'} - B = ER_\beta, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E\dfrac{\partial U}{\partial \lambda} - \dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda} + \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial \mathfrak{T}}{\partial \lambda'} - L = ER_\lambda, \\ E\dfrac{\partial U}{\partial T} = Ec. \end{cases}$$

Digitized by Google

Désignons par ρ_a, ρ_b, ..., ρ_l des quantités, fonctions des mêmes variables que R_α, R_β, .., R_λ, définies par les n équations linéaires

$$(103)\qquad \begin{cases} \mu_{11}\rho_a + \mu_{21}\rho_b + \ldots + \mu_{n1}\rho_l = R_\alpha, \\ \mu_{12}\rho_a + \mu_{22}\rho_b + \ldots + \mu_{n2}\rho_l = R_\beta, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mu_{1n}\rho_a + \mu_{2n}\rho_b + \ldots + \mu_{nn}\rho_l = R_\lambda. \end{cases}$$

En vertu de ces égalités et des égalités (83), on aura

$$(104)\qquad dQ = -\left(\rho_a a' + \rho_b b' + \ldots + \rho_l l' + c\frac{dT}{dt}\right)dt.$$

D'ailleurs, les égalités (103) peuvent également s'écrire

$$(105)\qquad \begin{cases} \rho_a = \mu'_{11}R_\alpha + \mu'_{12}R_\beta + \ldots + \mu'_{1n}R_\lambda, \\ \rho_b = \mu'_{21}R_\alpha + \mu'_{22}R_\beta + \ldots + \mu'_{2n}R_\lambda, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \rho_l = \mu'_{n1}R_\alpha + \mu'_{n2}R_\beta + \ldots + \mu'_{nn}R_\lambda. \end{cases}$$

Posons

$$(106)\qquad \begin{cases} u_a = \mu'_{11}\dfrac{\partial U}{\partial \alpha} + \mu'_{12}\dfrac{\partial U}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{1n}\dfrac{\partial U}{\partial \lambda}, \\ u_b = \mu'_{21}\dfrac{\partial U}{\partial \alpha} + \mu'_{22}\dfrac{\partial U}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{2n}\dfrac{\partial U}{\partial \lambda}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ u_l = \mu'_{n1}\dfrac{\partial U}{\partial \alpha} + \mu'_{n2}\dfrac{\partial U}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{nn}\dfrac{\partial U}{\partial \lambda}. \end{cases}$$

Dans une modification virtuelle quelconque du système, nous aurons

$$(107)\qquad \delta U = u_a \delta a + u_b \delta b + \ldots + u_l \delta l + \frac{\partial U}{\partial T}dt$$

et, dans une modification réelle,

$$(108)\qquad \frac{dU}{dt} = u_a a' + u_b b' + \ldots + u_l l' + \frac{\partial U}{\partial T}\frac{dT}{dt}.$$

Digitized by Google

Les égalités (102) et (105), jointes aux égalités (84), (88) et (106) donnent :

$$(109)\qquad \begin{cases} \mathrm{E}\rho_a = \mathrm{E}u_a - \mathrm{J}_a - \mathcal{A}, \\ \mathrm{E}\rho_b = \mathrm{E}u_b - \mathrm{J}_b - \mathcal{B}, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \mathrm{E}\rho_l = \mathrm{E}u_l - \mathrm{J}_l - \mathcal{L}, \\ \mathrm{E}c = \dfrac{\partial \mathrm{U}}{\partial t}. \end{cases}$$

Les égalités (104) et (109) font connaître la quantité de chaleur dégagée dans une modification réelle du système.

Les égalités (80), (86) et (106) donnent aisément

$$(110)\qquad \begin{cases} \mathrm{E}u_a = \Phi_a - \mathrm{T}\dfrac{\partial \Phi_a}{\partial \mathrm{T}}, \\ \mathrm{E}u_b = \Phi_b - \mathrm{T}\dfrac{\partial \Phi_b}{\partial \mathrm{T}}, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \mathrm{E}u_l = \Phi_l - \mathrm{T}\dfrac{\partial \Phi_l}{\partial \mathrm{T}}, \\ \mathrm{E}\dfrac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{T}} = -\mathrm{T}\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mathrm{T}^2}. \end{cases}$$

Ces égalités, jointes aux égalités (93) et (109), donnent

$$(111)\qquad \begin{cases} \mathrm{E}\rho_a = -\mathrm{T}\dfrac{\partial \Phi_a}{\partial \mathrm{T}} + \varphi_a + g_a \dfrac{a'}{|a'|}, \\ \mathrm{E}\rho_b = -\mathrm{T}\dfrac{\partial \Phi_b}{\partial \mathrm{T}} + \varphi_b + g_b \dfrac{b'}{|b'|}, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \mathrm{E}\rho_l = -\mathrm{T}\dfrac{\partial \Phi_l}{\partial \mathrm{T}} + \varphi_l + g_l \dfrac{l'}{|l'|}, \\ \mathrm{E}c = -\mathrm{T}\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mathrm{T}^2}. \end{cases}$$

Posons

$$(112)\qquad \mathrm{ES} = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mathrm{T}}.$$

Digitized by Google

L'égalité (80) deviendra

$$\mathcal{F} = E(U - TS). \tag{113}$$

Posons

$$\left\{\begin{aligned} s_a &= \mu'_{11}\frac{\partial S}{\partial \alpha} + \mu'_{12}\frac{\partial S}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{1n}\frac{\partial S}{\partial \lambda},\\ s_b &= \mu'_{21}\frac{\partial S}{\partial \alpha} + \mu'_{22}\frac{\partial S}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{2n}\frac{\partial S}{\partial \lambda},\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ s_l &= \mu'_{n1}\frac{\partial S}{\partial \alpha} + \mu'_{n2}\frac{\partial S}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{nn}\frac{\partial S}{\partial \lambda}. \end{aligned}\right. \tag{114}$$

L'expression

$$\delta S = s_a \delta a + s_b \delta b + \ldots + s_l \delta l + \frac{\partial S}{\partial T}\delta T \tag{115}$$

représente la variation de l'*entropie* S du système durant une modification virtuelle; la variation de la même entropie durant une modification réelle est donnée par l'égalité

$$dS = \left(s_a a' + s_b b' + \ldots + s_l l' + \frac{\partial S}{\partial T}\frac{dT}{dt}\right) dt. \tag{115bis}$$

Des égalités (86), (112) et (114), on conclut sans peine les suivantes :

$$E s_a = -\frac{\partial \Phi_a}{\partial T}, E s_b = -\frac{\partial \Phi_b}{\partial T}, \ldots, E s_l = -\frac{\partial \Phi_l}{\partial T}, \tag{116}$$

moyennant lesquelles les égalités (111) deviennent

$$\left\{\begin{aligned} E\rho_a &= ETs_a + \varphi_a + g_a\frac{a'}{|a'|},\\ E\rho_b &= ETs_b + \varphi_b + g_b\frac{b'}{|b'|},\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ E\rho_l &= ETs_l + \varphi_l + g_l\frac{l'}{|l'|},\\ Ec &= ET\frac{\partial S}{\partial T}. \end{aligned}\right. \tag{118}$$

Digitized by Google

Divisons par ET les deux membres des égalités (118); multiplions-les respectivement par $a'dt$, $b'dt$, ..., $l'dt$, $\frac{dT}{dt}dt$ et ajoutons membre à membre les résultats obtenus, en tenant compte des égalités (104) et (105bis); nous trouvons

$$(119)\qquad \frac{dQ}{T} + dS = -\frac{1}{ET}(\varphi_a a' + \varphi_b b' + \ldots + \varphi_l l')\,dt - \frac{1}{ET}\left(g_a\frac{a'^2}{|a'|} + g_b\frac{b'^2}{|b'|} + \ldots + g_l\frac{l'^2}{|l'|}\right)dt.$$

L'expression (91bis)

$$(\varphi_a a' + \varphi_b b' + \ldots + \varphi_l l')\,dt$$

est le travail accompli par la viscosité, durant la modification réelle éprouvée par le système pendant le temps dt; ce travail est négatif en général, et nul dans certains cas exceptionnels.

L'expression

$$\left(g_a\frac{a'^2}{|a'|} + g_b\frac{b'^2}{|b'|} + \ldots + g_l\frac{l'^2}{|l'|}\right)dt$$

est le travail accompli par le frottement durant le temps dt; ce travail est négatif en général; il est nul dans certains cas particuliers.

L'égalité (119) entraîne donc l'inégalité, vraie pour toute modification réelle,

$$(120)\qquad \frac{dQ}{T} + dS \geqq 0,$$

le signe d'égalité étant réservé au cas où aucun travail n'est accompli, durant la modification considérée, ni par la viscosité, ni par le frottement.

Si, avec Clausius, on donne le nom de *transformation totale* correspondant à la modification considérée, au quotient $\frac{dQ}{T}$; le nom de *transformation compensée* à la quantité $(-dS)$; enfin, le nom de *transformation non compensée* à l'excès de

Digitized by Google

la transformation totale sur la transformation compensée, on voit que l'on peut énoncer la proposition suivante :

La transformation non compensée qui accompagne une modification réelle ne peut jamais être négative; en général elle est positive.

A cette proposition de Clausius, l'analyse précédente ajoute quelque chose; elle nous renseigne sur la nature de la transformation non compensée; elle nous montre que celle-ci se compose de deux parties : l'une est le quotient par (— ET) du travail de la viscosité; l'autre est le quotient par (— ET) du travail du frottement.

Si nous intégrons la condition (120) pour un cycle fermé, nous trouvons que, *pour tout cycle réel, on a*

$$\int \frac{dQ}{T} \geqq 0, \tag{121}$$

le signe d'égalité étant relatif au cas particulier où le frottement et la viscosité n'accomplissent aucun travail durant le parcours du cycle.

On retrouve ainsi la célèbre inégalité de Clausius.

§ 4. *Système formé de parties indépendantes portées à des températures différentes.*

Considérons maintenant un système formé de plusieurs parties indépendantes; pour fixer les idées, nous supposerons qu'il existe seulement deux telles parties et nous les désignerons par les indices 1 et 2.

Nous supposerons que ces parties soient portées à des températures différentes, que nous désignerons par T_1, T_2; soient α_1, β_1, ..., λ_1 les variables normales qui définissent l'état de la première partie; α_2, β_2, ..., λ_2, les variables normales qui définissent l'état de la seconde partie.

L'énergie interne U du système formé par les parties 1 et 2 pourra s'écrire

$$U = U_1 + U_2 + \Psi, \tag{122}$$

Digitized by Google

U_1, U_2, étant les énergies internes des parties 1 et 2 considérées isolément, et Ψ une fonction des variables α_1, β_1, ..., λ_1, α_2, β_2, ..., λ_2, mais point de T_1, T_2.

Les quantités

$$(123)\quad \mathfrak{A}_1 = -E\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_1},\ \mathfrak{B}_1 = -E\frac{\partial\Psi}{\partial\beta_1},\ \ldots,\ \mathfrak{L}_1 = -E\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_1}$$

sont, par définition, les actions exercées par le corps 2 sur le corps 1.

Les quantités

$$(123^{bis})\quad \mathfrak{A}_2 = -E\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_2},\ \mathfrak{B}_2 = -E\frac{\partial\Psi}{\partial\beta_2},\ \ldots,\ \mathfrak{L}_2 = -E\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_2}$$

sont, par définition, les actions exercées par le corps 1 sur le corps 2.

Soient ∂a_1, δb_1, ..., δl_1 la modification principale du corps 1, cette modification étant définie par les égalités (82) ou (82bis), où $\delta\alpha$, $\delta\beta$, ..., $\delta\lambda$ sont remplacés par $\delta\alpha_1$, $\delta\beta_1$, ..., $\delta\lambda_1$.

Posons

$$(124)\quad \left\{\begin{aligned}
\Psi_{a_1} &= \mu'_{11}\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_1} + \mu'_{12}\frac{\partial\Psi}{\partial\beta_1} + \ldots + \mu'_{1n}\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_1},\\
\Psi_{b_1} &= \mu'_{21}\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_1} + \mu'_{22}\frac{\partial\Psi}{\partial\beta_1} + \ldots + \mu'_{2n}\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_1},\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
\Psi_{l_1} &= \mu'_{n1}\frac{\partial\Psi}{\partial\alpha_1} + \mu'_{n2}\frac{\partial\Psi}{\partial\beta_1} + \ldots + \mu'_{nn}\frac{\partial\Psi}{\partial\lambda_1}.
\end{aligned}\right.$$

Écrivons, pour le système 1, des égalités analogues aux égalités (13); nous aurons

$$(125)\quad \left\{\begin{aligned}
&\mathfrak{A}_1 - E\Psi_{a_1} - \Phi_{a_1} + J_{a_1} + \varphi_{a_1} + g_{a_1}\frac{a'_1}{|a'_1|} = 0,\\
&\mathfrak{B}_1 - E\Psi_{b_1} - \Phi_{b_1} + J_{b_1} + \varphi_{b_1} + g_{b_1}\frac{b'_1}{|b'_1|} = 0,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\mathfrak{L}_1 - E\Psi_{l_1} - \Phi_{l_1} + J_{l_1} + \varphi_{l_1} + g_{l_1}\frac{l'_1}{|l'_1|} = 0,
\end{aligned}\right.$$

Digitized by Google

A_1, B_1, ..., L_1 dépendant des actions exercées sur le corps 1 par des corps extérieurs autres que le corps 2.

Posons

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + E\Psi, \tag{126}$$

$\mathcal{F}_1$, $\mathcal{F}_2$, étant les potentiels thermodynamiques internes des corps 1, 2, considérés isolément; comme Ψ ne dépend pas de T_1, T_2, que $\mathcal{F}_1$ dépend de T_1, mais point de T_2, que $\mathcal{F}_2$ dépend de T_2, mais point de T_1, on pourra écrire l'égalité (122):

$$EU = \mathcal{F} - T_1 \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T_1} - T_2 \frac{\partial \mathcal{F}_2}{\partial T_2}. \tag{127}$$

Si Θ_{a_1}, Θ_{b_1}, ..., Θ_{l_1} sont des quantités formées au moyen du potentiel thermodynamique interne $\mathcal{F}$ du système entier comme Φ_{a_1}, Φ_{b_1}, ..., Φ_{l_1} sont formés au moyen du potentiel thermodynamique $\mathcal{F}_1$ du seul corps 1, on aura évidemment, en vertu de l'égalité (126),

$$\left\{ \begin{array}{l} \Theta_{a_1} = \Phi_{a_1} + E\Psi_{a_1}, \\ \Theta_{b_1} = \Phi_{b_1} + E\Psi_{b_1}, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \Theta_{l_1} = \Phi_{l_1} + E\Psi_{l_1} \end{array} \right. \tag{128}$$

et les égalités (125) pourront s'écrire

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{A}_1 - \Theta_{a_1} + J_{a_1} + \varphi_{a_1} + g_{a_1} \dfrac{a_1'}{|a_1'|} = 0, \\ \mathcal{B}_1 - \Theta_{b_1} + J_{b_1} + \varphi_{b_1} + g_{b_1} \dfrac{b_1'}{|b_1'|} = 0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mathcal{L}_1 - \Theta_{l_1} + J_{l_1} + \varphi_{l_1} + g_{l_1} \dfrac{l_1'}{|l_1'|} = 0. \end{array} \right. \tag{129}$$

On peut écrire, pour le corps 2, des égalités analogues; l'ensemble de ces égalités représente l'extension des égalités (93) à un système, formé de plusieurs parties indépendantes les unes des autres, qui sont portées à des températures différentes.

Par des raisonnements analogues, qu'il est inutile de

Digitized by Google

développer, on étendra à un semblable système les égalités (109), (110), (111) et (118).

Envisageons, en particulier, les égalités (118).

Nous pourrons, pour le corps 1, écrire les égalités

$$(130)\quad \left\{\begin{array}{l} E\rho_{a_1} = ET_1 s_{a_1} + \varphi_{a_1} + g_{a_1}\dfrac{a'_1}{|a'_1|}, \\ E\rho_{b_1} = ET_1 s_{b_1} + \varphi_{b_1} + g_{b_1}\dfrac{b'_1}{|b'_1|}, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ E\rho_{l_1} = ET_1 s_{l_1} + \varphi_{l_1} + g_{l_1}\dfrac{l'_1}{|l'_1|}, \\ Ec_1 = ET_1\dfrac{\partial S_1}{\partial T_1}, \end{array}\right.$$

S_1 étant l'entropie du corps 1 considéré isolément.

On peut, pour le corps 2, écrire des égalités analogues.

Dans une modification réelle quelconque du système, on a

$$\frac{dS_1}{dt} = s_{a_1}a'_1 + s_{b_1}b'_1 + \ldots + s_{l_1}l'_1 + \frac{\partial S_1}{\partial T_1}\frac{dT_1}{dt}.$$

Les égalités (130) donnent donc

$$\frac{dQ_1}{T_1} + dS_1 = -\frac{1}{ET_1}(\varphi_{a_1}a'_1 + \varphi_{b_1}b'_1 + \ldots + \varphi_{l_1}l'_1)\,dt - \frac{1}{ET_1}\left(g_{a_1}\frac{a'^2_1}{|a'_1|} + g_{b_1}\frac{b'^2_1}{|b'_1|} + \ldots + g_{l_1}\frac{l'^2_1}{|l'_1|}\right)dt.$$

Une égalité analogue s'applique au corps 2. Si donc on désigne par

$$(131)\qquad S = S_1 + S_2$$

l'*entropie totale* du système, on pourra écrire

$$(132)\quad \begin{aligned} \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} + dS = &-\frac{1}{ET_1}(\varphi_{a_1}a'_1 + \varphi_{b_1}b'_1 + \ldots + \varphi_{l_1}l'_1)\,dt \\ &-\frac{1}{ET_1}\left(g_{a_1}\frac{a'^2_1}{|a'_1|} + g_{b_1}\frac{b'^2_1}{|b'_1|} + \ldots + g_{l_1}\frac{l'^2_1}{|l'_1|}\right)dt \\ &-\frac{1}{ET_2}(\varphi_{a_2}a'_2 + \varphi_{b_2}b'_2 + \ldots + \varphi_{l_2}l'_2)\,dt \\ &-\frac{1}{ET_2}\left(g_{a_2}\frac{a'^2_2}{|a'_2|} + g_{b_2}\frac{b'^2_2}{|b'_2|} + \ldots + g_{l_2}\frac{l'^2_2}{|l'_2|}\right)dt. \end{aligned}$$

Digitized by Google

De cette égalité on déduit la condition

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} + dS \geqq 0, \tag{133}$$

le signe $=$ étant relatif au cas où aucun travail de viscosité ni de frottement ne se produit dans le système durant la modification considérée.

Plus généralement, quel que soit le nombre des parties, indépendantes les unes des autres, dont se compose le système, on aura

$$\sum_i \frac{dQ_i}{T_i} + dS \geqq 0. \tag{133bis}$$

En intégrant pour un cycle fermé, on trouve

$$\int \sum_i \frac{dQ_i}{T_i} \geqq 0, \tag{134}$$

ce qui est l'extension au système considéré de l'inégalité de Clausius.

Digitized by Google

CHAPITRE II

Influence des frottements sur les changements d'état d'un système soumis à une pression normale et uniforme.

§ 1. *Étude du système en prenant la pression pour variable indépendante.*

Ce Chapitre va être consacré à l'étude de systèmes particuliers qui sont ceux dont l'on traite le plus souvent en mécanique chimique.

Ces systèmes se composent d'une ou de plusieurs masses homogènes; pour fixer les idées, nous admettrons l'existence de deux telles masses que nous nommerons M_1, M_2; les variables qui définissent l'état d'un tel système sont, outre sa température T, les volumes spécifiques v_1, v_2, des masses M_1, M_2, et un certain nombre n d'autres variables α, β, ..., λ, qui fixent son état physique et chimique; les variables v_1, v_2, α, β, ..., λ sont supposées normales; les masses M_1, M_2 peuvent être des fonctions de α, β, ..., λ.

Les actions extérieures qui sollicitent le système se réduisent à une pression normale et uniforme P.

Soit V le volume total du système.

Digitized by Google

On a

$$V = M_1 v_1 + M_2 v_2. \tag{135}$$

Le travail externe a pour valeur

$$\begin{aligned} d\mathcal{T} = -P dV = &- M_1 P dv_1 - M_2 P dv_2 \\ &- P v_1 \frac{\partial M_1}{\partial \alpha} d\alpha - P v_2 \frac{\partial M_2}{\partial \alpha} d\alpha \\ &- \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ &- P v_1 \frac{\partial M_1}{\partial \lambda} d\lambda - P v_2 \frac{\partial M_2}{\partial \lambda} d\lambda. \end{aligned} \tag{136}$$

Les actions extérieures relatives aux variables normales v_1, v_2, α, ..., λ ont donc pour valeurs respectives

$$\left\{ \begin{aligned} &\Pi_1 = - M_1 P_1, \\ &\Pi_2 = - M_2 P_2, \\ &A = - P \left(v_1 \frac{\partial M_1}{\partial \alpha} + v_2 \frac{\partial M_2}{\partial \alpha} \right), \\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ &L = - P \left(v_1 \frac{\partial M_1}{\partial \lambda} + v_2 \frac{\partial M_2}{\partial \lambda} \right). \end{aligned} \right. \tag{137}$$

Nous admettrons que les modifications principales d'un semblable système sont :

1° Les variations δv_1, δv_2 des volumes spécifiques v_1, v_2.

2° n fonctions linéaires et homogènes δa, δb, ..., δl des n variations $\delta\alpha$, $\delta\beta$, ..., $\delta\lambda$, ces fonctions étant définies par des équations semblables aux équations (82) ou (82bis).

Nous admettrons que l'on peut négliger la viscosité et le frottement relatifs aux modifications principales δv_1, δv_2,

$$\varphi_{v_1} = 0, \qquad \varphi_{v_2} = 0,$$
$$g_{v_1} = 0, \qquad g_{v_2} = 0.$$

Enfin nous négligerons les variations de la force vive et, partant, les forces d'inertie.

Moyennant ces hypothèses, les équations, semblables aux

Digitized by Google

équations (93), qui régissent les transformations du système, deviendront

$$(138)\qquad \begin{cases} M_1 P + \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_1} = 0, \\ M_2 P + \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_2} = 0, \end{cases}$$

$$(139)\qquad \begin{cases} \mathcal{A} - \Phi_a + \varphi_a + g_a \dfrac{a'}{|a'|} = 0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mathcal{L} - \Phi_l + \varphi_l + g_l \dfrac{l'}{|l'|} = 0. \end{cases}$$

Dans ces équations (139), $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$, ..., $\mathcal{L}$ s'obtiennent en remplaçant, dans les équations (84), A, B, ..., L par leurs valeurs (137).

Les coefficients calorifiques du système auront pour valeurs, d'après les égalités (109), (110) et (138),

$$(140)\qquad Ec = -T \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2},$$

$$(141)\qquad \begin{cases} E\rho_{v_1} = \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_1} - T \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial T} + M_1 P = -T \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial T}, \\ E\rho_{v_2} = \dfrac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_2} - T \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial T} + M_2 P = -T \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial T}, \end{cases}$$

$$(142)\qquad \begin{cases} E\rho_a = \Phi_a - T \dfrac{\partial \Phi_a}{\partial T} - \mathcal{A}, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ E\rho_l = \Phi_l - T \dfrac{\partial \Phi_l}{\partial T} - \mathcal{L}. \end{cases}$$

Les équations (138) où $\mathcal{F}$ est une fonction de v_1, v_2, α, ..., λ, T, où M_1, M_2 sont des fonctions de α, β, ..., λ, permettent de déterminer v_1, v_2, en fonctions de P, α, β, ..., λ, T :

$$(143)\qquad \begin{cases} v_1 = \Psi_1(P, \alpha, \beta, \ldots, \lambda, T), \\ v_2 = \Psi_2(P, \alpha, \beta, \ldots, \lambda, T). \end{cases}$$

Digitized by Google

Le volume total du système, défini par l'égalité (135), devient alors une fonction de P, α, β, ..., λ, T.

Considérons l'expression (F + PV); remplaçons-y les variables v_1, v_2 par leurs expressions en fonctions de P, α, β, ..., λ, T; cette expression devient une fonction de ces nouvelles variables: H (P, α, β, ..., λ, T).

D'après la définition de cette fonction, nous avons

$$(144)\quad \left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} + \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_1} + M_1 P\right)\frac{\partial \Psi_1}{\partial T} + \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_2} + M_2 P\right)\frac{\partial \Psi_2}{\partial T},\\
&\frac{\partial H}{\partial P} = V + \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_1} + M_1 P\right)\frac{\partial \Psi_1}{\partial P} + \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_2} + M_2 P\right)\frac{\partial \Psi_2}{\partial P},\\
&\frac{\partial H}{\partial \alpha} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} + P\left(v_1\frac{\partial M_1}{\partial \alpha} + v_2\frac{\partial M_2}{\partial \alpha}\right)\\
&\qquad\qquad + \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_1} + M_1 P\right)\frac{\partial \Psi_1}{\partial \alpha} + \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_2} + M_2 P\right)\frac{\partial \Psi_2}{\partial \alpha},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\frac{\partial H}{\partial \lambda} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} + P\left(v_1\frac{\partial M_1}{\partial \lambda} + v_2\frac{\partial M_2}{\partial \lambda}\right)\\
&\qquad\qquad + \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_1} + M_1 P\right)\frac{\partial \Psi_1}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial v_2} + M_2 P\right)\frac{\partial \Psi_2}{\partial \lambda}.
\end{aligned}\right.$$

En vertu des égalités (112), (137) et (138), ces égalités (144) deviennent

$$(145)\qquad \frac{\partial H}{\partial T} = -ES,$$

$$(146)\qquad \frac{\partial H}{\partial P} = V,$$

$$(147)\quad \left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial H}{\partial \alpha} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - A,\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\frac{\partial H}{\partial \lambda} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \lambda} - L.
\end{aligned}\right.$$

Digitized by Google

Posons

$$(148)\qquad \begin{cases} \eta_{1\alpha} = \mu'_{11}\dfrac{\partial H}{\partial \alpha} + \mu'_{12}\dfrac{\partial H}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{1n}\dfrac{\partial H}{\partial \lambda}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \eta_{1l} = \mu'_{n1}\dfrac{\partial H}{\partial \alpha} + \mu'_{n2}\dfrac{\partial H}{\partial \beta} + \ldots + \mu'_{nn}\dfrac{\partial H}{\partial \lambda}. \end{cases}$$

Il est aisé de voir, en vertu des égalités (84), (86) et (147) que l'on aura :

$$(149)\qquad \begin{cases} \eta_{1\alpha} = \Phi_\alpha - \mathfrak{A}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \eta_{1l} = \Phi_l - \mathfrak{L}. \end{cases}$$

Les équations (139) peuvent alors s'écrire

$$(150)\qquad \begin{cases} \eta_{1\alpha} - \varphi_\alpha - g_\alpha \dfrac{a'}{|a'|} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \eta_{1l} - \varphi_l - g_l \dfrac{l'}{|l'|} = 0. \end{cases}$$

L'égalité (145), qui équivaut à l'égalité

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T},$$

donne

$$(151)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 H}{\partial T^2} = \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2} + \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial T}\dfrac{\partial \Psi_1}{\partial T} + \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial T}\dfrac{\partial \Psi_2}{\partial T}, \\ \dfrac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} = \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T \partial v_1}\dfrac{\partial \Psi_1}{\partial P} + \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T \partial v_2}\dfrac{\partial \Psi_2}{\partial P}, \\ \dfrac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} = \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} + \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial T}\dfrac{\partial \Psi_1}{\partial \alpha} + \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial T}\dfrac{\partial \Psi_2}{\partial \alpha}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \dfrac{\partial^2 H}{\partial \lambda \partial T} = \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial T} + \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial T}\dfrac{\partial \Psi_1}{\partial \lambda} + \dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial T}\dfrac{\partial \Psi_2}{\partial \lambda}. \end{cases}$$

Or les égalités (138), (140), (141) (149), montrent que la

Digitized by Google

quantité de chaleur dégagée dans une modification réelle ou virtuelle quelconque peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \mathrm{E}\,dQ = {} & \mathrm{T}\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mathrm{T}^2}\delta\mathrm{T} + \mathrm{T}\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial \mathrm{T}}\delta v_1 + \mathrm{T}\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial \mathrm{T}}\delta v_2 \\ & - \left(\eta_a - \mathrm{T}\frac{\partial \Phi_a}{\partial \mathrm{T}}\right)\delta a - \ldots - \left(\eta_l - \mathrm{T}\frac{\partial \Phi_l}{\partial \mathrm{T}}\right)\delta l \end{aligned}$$

ou bien, en vertu des égalités (82bis), (84), (86) et (143),

$$\begin{aligned} \mathrm{E}\,dQ = {} & \mathrm{T}\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \mathrm{T}^2} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial \mathrm{T}}\frac{\partial \Psi_1}{\partial \mathrm{T}} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial \mathrm{T}}\frac{\partial \Psi_2}{\partial \mathrm{T}}\right)\delta\mathrm{T} \\ & + \mathrm{T}\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial \mathrm{T}}\frac{\partial \Psi_1}{\partial \mathrm{P}} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial \mathrm{T}}\frac{\partial \Psi_2}{\partial \mathrm{P}}\right)\delta\mathrm{P} \\ & - \left[\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial a} - \mathrm{T}\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial a \partial \mathrm{T}} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial \mathrm{T}}\frac{\partial \Psi_1}{\partial a} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial \mathrm{T}}\frac{\partial \Psi_2}{\partial a}\right)\right]\delta a \\ & - \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ & - \left[\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial \lambda} - \mathrm{T}\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \lambda \partial \mathrm{T}} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_1 \partial \mathrm{T}}\frac{\partial \Psi_1}{\partial \lambda} + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial v_2 \partial \mathrm{T}}\frac{\partial \Psi_2}{\partial \lambda}\right)\right]\delta\lambda. \end{aligned}$$

En vertu des égalités (151), cette égalité peut s'écrire

$$(152) \qquad dQ = -(\mathcal{R}_p \delta\mathrm{P} + \mathcal{R}_a \delta a + \ldots + \mathcal{R}_\lambda \delta_\lambda + \mathcal{C}\delta\mathrm{T})$$

avec

$$(153) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \mathrm{E}\mathcal{R}_p = \quad -\mathrm{T}\dfrac{\partial^2 \mathrm{H}}{\partial \mathrm{P}\partial \mathrm{T}}, \\ \mathrm{E}\mathcal{R}_a = \dfrac{\partial \mathrm{H}}{\partial a} - \mathrm{T}\dfrac{\partial^2 \mathrm{H}}{\partial a \partial \mathrm{T}}, \\ \mathrm{E}\mathcal{R}_\lambda = \dfrac{\partial \mathrm{H}}{\partial \lambda} - \mathrm{T}\dfrac{\partial^2 \mathrm{H}}{\partial \lambda \partial \mathrm{T}}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathrm{E}\mathcal{C} \quad = \quad -\mathrm{T}\dfrac{\partial^2 \mathrm{H}}{\partial \mathrm{T}^2}. \end{array} \right.$$

Les égalités (150) donnent

$$\eta_a \frac{da}{dt} + \ldots + \eta_l \frac{dl}{dt} = \varphi_a \frac{da}{dt} + \ldots + \varphi_l \frac{dl}{dt} + g_a \frac{a'^2}{|a'|} + \ldots + g_l \frac{l'^2}{|l'|},$$

Digitized by Google

égalité d'où se conclut l'inégalité

$$\eta_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + \ldots + \eta_l \frac{dl}{dt} < 0.$$

En vertu des inégalités (83) et (148), cette inégalité devient l'inégalité

$$\frac{\partial H}{\partial \alpha}\frac{d\alpha}{dt} + \ldots + \frac{\partial H}{\partial \lambda}\frac{d\lambda}{dt} < 0, \tag{154}$$

qui est vérifiée en toute modification réelle du système.

Si le système était dénué de frottement, les conditions d'équilibre seraient données par les égalités suivantes, déduites des égalités (150),

$$\eta_\alpha = 0, \ldots, \eta_l = 0,$$

qui peuvent s'écrire en vertu des égalités (148),

$$\frac{\partial H}{\partial \alpha} = 0, \ldots, \frac{\partial H}{\partial \lambda} = 0. \tag{155}$$

Les égalités ou inégalités (145), (146), (152), (153), (154), (155) sont indépendantes du choix des modifications principales et de la forme des fonctions $\varphi_\alpha, \ldots, \varphi_l, g_\alpha, \ldots, g_l$ qui définissent la viscosité et le frottement; aussi sont-elles d'un emploi très commode, en thermodynamique, pour démontrer des propositions qui supposent l'existence de la viscosité et du frottement, mais n'exigent pas qu'on en ait une connaissance détaillée.

§ 2. *Étude du système en prenant le volume total pour variable indépendante.*

En vertu des égalités (135) et (143), le volume total V du système s'exprime en fonction de P, α, ..., λ, T; on peut inversement exprimer P en fonction de V, α, ..., λ, T.

$$P = \Theta(V, \alpha, \ldots, \lambda, T) \tag{156}$$

et prendre V, α, ..., λ, T comme variables propres à déterminer l'état du système où les égalités (143) sont à chaque instant vérifiées.

Digitized by Google

Considérons l'expression (H — P V) et remplaçons-y P par son expression (156); nous obtenons une fonction des variables V, α, ..., λ, T: F (V, α, ..., λ, T)

La fonction F n'est autre que le potentiel thermodynamique interne $\mathcal{F}$, mais exprimée au moyen d'autres variables; on a donc

$$F = E(U - TS), \tag{157}$$

l'énergie interne U et l'entropie S étant exprimées en fonctions des variables V, α, ..., λ, T.

La définition de la fonction F donne

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F}{\partial T} &= \frac{\partial H}{\partial T} + \left(\frac{\partial H}{\partial P} - V\right)\frac{\partial \Theta}{\partial T},\\
\frac{\partial F}{\partial V} &= -P + \left(\frac{\partial H}{\partial P} - V\right)\frac{\partial \Theta}{\partial V},\\
\frac{\partial F}{\partial \alpha} &= \frac{\partial H}{\partial \alpha} + \left(\frac{\partial H}{\partial P} - V\right)\frac{\partial \Theta}{\partial \alpha},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
\frac{\partial F}{\partial \lambda} &= \frac{\partial H}{\partial \lambda} + \left(\frac{\partial H}{\partial P} - V\right)\frac{\partial \Theta}{\partial \lambda}.
\end{aligned}$$

En vertu de l'égalité (146), ces égalités deviennent:

$$-\frac{\partial F}{\partial V} = -P, \tag{158}$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial H}{\partial T}, \tag{159}$$

$$\left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial F}{\partial \alpha} = \frac{\partial H}{\partial \alpha},\\
&\cdots\cdots\cdots\\
&\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \frac{\partial H}{\partial \lambda}.
\end{aligned}\right. \tag{160}$$

Les égalités (145) et (159) donnent

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -ES. \tag{161}$$

Digitized by Google

Cette égalité, jointe à l'égalité (157), donne

$$\text{(162)} \qquad F - T\frac{\partial F}{\partial T} = EU.$$

$$\text{(163)} \quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \dfrac{\partial^2 H}{\partial T^2} + \dfrac{\partial^2 H}{\partial P \partial T}\dfrac{\partial \theta}{\partial T}, \\ \dfrac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \dfrac{\partial^2 H}{\partial P \partial T}\dfrac{\partial \theta}{\partial P}, \\ \dfrac{\partial^2 F}{\partial \alpha \partial T} = \dfrac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} + \dfrac{\partial^2 H}{\partial P \partial T}\dfrac{\partial \theta}{\partial \alpha}, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \dfrac{\partial^2 F}{\partial \lambda \partial T} = \dfrac{\partial^2 H}{\partial \lambda \partial T} + \dfrac{\partial^2 H}{\partial P \partial T}\dfrac{\partial \theta}{\partial \lambda}. \end{array} \right.$$

Or les égalités (152) et (153) permettent d'exprimer la quantité de chaleur dégagée dans une modification quelconque du système par l'égalité

$$\text{(164)} \qquad E dQ = -(r_v \partial V + r_\alpha \partial \alpha + \ldots + r_\lambda \partial \lambda + \gamma \partial T),$$

r_v, r_α, ..., r_λ, γ étant donnés par

$$\left\{ \begin{array}{l} r_v = \mathcal{R}_r \dfrac{\partial \theta}{\partial V}, \\ r_\alpha = \mathcal{R}_\alpha + \mathcal{R}_r \dfrac{\partial \theta}{\partial \alpha}, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ r_\lambda = \mathcal{R}_\lambda + \mathcal{R}_r \dfrac{\partial \theta}{\partial \lambda}, \\ \gamma = \mathcal{C} + \mathcal{R}_r \dfrac{\partial \theta}{\partial T}. \end{array} \right.$$

En vertu des égalités (153), (160), (163), ces égalités deviennent

$$\text{(165)} \quad \left\{ \begin{array}{l} E r_v = -T\dfrac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}, \\ E r_\alpha = \dfrac{\partial F}{\partial \alpha} - T\dfrac{\partial^2 F}{\partial \alpha \partial T}, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ E r_\lambda = \dfrac{\partial F}{\partial \lambda} - T\dfrac{\partial^2 F}{\partial \lambda \partial T}, \\ E\gamma = -T\dfrac{\partial^2 F}{\partial T^2}. \end{array} \right.$$

Digitized by Google

En vertu des égalités (160), l'inégalité (154), vraie pour toute modification réelle du système, devient

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha}\frac{d\alpha}{dt} + \frac{\partial F}{\partial \beta}\frac{d\beta}{dt} + \ldots + \frac{\partial F}{\partial \lambda}\frac{d\lambda}{dt} < 0. \tag{166}$$

Enfin les égalités (155) deviennent, en vertu des égalités (160),

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = 0, \ldots, \frac{\partial F}{\partial \lambda} = 0. \tag{167}$$

Ce seraient les conditions d'équilibre du système si le frottement n'y existait pas.

Comme les relations établies au § 1, les relations établies au présent paragraphe supposent l'existence de la viscosité et du frottement; mais, pour en faire usage, il n'est point nécessaire de connaître les variations principales ni la forme des fonctions dont dépendent les actions de viscosité et de frottement; l'emploi de ces relations est donc fort commode; nous en avons fait grand usage dans notre enseignement de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Digitized by Google

CHAPITRE III

Les faux équilibres chimiques et le point de réaction.

§ 1. *Région des faux équilibres sous pression constante.*

Nous allons, dans ce Chapitre, traiter de systèmes rentrant dans la catégorie étudiée au Chapitre précédent; mais nous en restreindrons la généralité en supposant que les variables qui définissent l'état physique et chimique du système se réduisent à une seule: α.

Supposons le système soumis à une pression uniforme et constante P, mais porté à une température variable T.

Si le frottement relatif à la variable α était égal à 0, la condition d'équilibre du système serait, en conséquence des égalités (155),

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) = 0. \tag{168}$$

La pression P étant maintenue constante, si l'on porte, sur un système d'axes de coordonnées rectangulaires, la température T en abscisse et la variable α en ordonnée, l'équation (168) représentera une ligne, la *ligne des équilibres véritables* sous la pression constante P.

Supposons, maintenant, que le frottement relatif à la variable α ne soit pas nul. Nous n'aurons aucune peine, dans le cas actuel, à trouver les variations principales du système;

Digitized by Google

elles se réduisent à la variation $d\alpha$ même. Nous aurons alors, en vertu des égalités (148) et (150),

$$(169)\qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \varphi(P, \alpha, T, \alpha') - g(P, \alpha, T, \alpha')\frac{\alpha'}{|\alpha'|} = 0.$$

Soit γ (P, α, T) la limite, assurément négative, vers laquelle tend la fonction g (P, α, T, α') lorsque α tend vers 0. Les conditions d'équilibre du système, cas particulier des conditions (98), seront

$$(170)\qquad \gamma(P, \alpha, T) \leqq -\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} \leqq -\gamma(P, \alpha, T).$$

Si la pression P est maintenue constante, les deux équations

$$(170^{bis})\qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0,$$

$$(170^{ter})\qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma(P, \alpha, T) = 0,$$

représenteront deux lignes.

S'il n'y avait pas de frottement, la stabilité de l'état de faux équilibre sous la pression constante P, à la température T, s'exprimerait par la condition

$$(171)\qquad \frac{\partial^2 H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha^2} > 0.$$

Nous admettrons que cette inégalité soit vérifiée dans tout le champ des valeurs des variables.

De cette inégalité nous déduirons les conséquences suivantes:

1° A une température donnée, sous une pression donnée, il y a un seul état de véritable équilibre, l'équation (168), regardée comme une équation en α, ne pouvant admettre plus d'une racine.

2° Cet état est soumis aux deux lois du déplacement de l'équilibre par variation de température et par variation de pression. Si, par exemple, sous pression constante et à température constante, à partir d'un état de véritable équilibre, un accroissement de la variable α produit une absorption de

Digitized by Google

chaleur ($R_\alpha > 0$), la ligne des équilibres véritables s'élèvera constamment de gauche à droite ; l'inverse aura lieu si un accroissement de la variable α produit un dégagement de chaleur ($R_\alpha < 0$).

3° La fonction $\gamma(P, \alpha, T)$ étant essentiellement négative, la ligne représentée par l'équation (170bis) est en entier au-dessus de la ligne des équilibres véritables.

4° La ligne représentée par l'équation (170ter) est en entier au-dessous de la ligne des équilibres véritables.

5° Tout point de la bande tracée entre ces deux lignes représente un état d'équilibre du système ; car, en ce point, les conditions (170) sont vérifiées ; nous nommerons cette bande la *région des faux équilibres ;* la ligne des équilibres véritables est tracée tout entière dans la région des faux équilibres.

6° Dans la région située au-dessous de la ligne représentée par l'équation (170ter), le système n'est pas en équilibre ; il se transforme ; on peut donc écrire l'égalité (169) ; en cette région, $\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha}$ est assurément négatif ; il en doit donc être de même de $\left[\varphi(P, \alpha, T, \alpha') + g(P, \alpha, T, \alpha')\ \frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right]$; or cette dernière quantité est de signe contraire à α' ; $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ doit donc être positif ; dans la région considérée, le système se modifie de telle sorte que α croisse.

7° On verrait de même que, dans la région située au-dessus de la ligne représentée par l'équation (170bis), le système se modifie certainement, et cela de telle sorte que α diminue.

§ 2. *Région des faux équilibres sous volume constant.*

Des considérations analogues s'appliquent au cas où l'on définit le système au moyen des variables V, α, T ; la ligne des équilibres véritables est définie par l'équation

$$\frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} = 0, \tag{172}$$

Digitized by Google

où l'on suppose V maintenu constant; cette équation est un cas particulier des équations (167).

Lorsque les variables P, α, T sont remplacées par les variables V, α, T, fonctions $\varphi(P, \alpha, T, \alpha')$, $g(P, \alpha, T, \alpha')$, $\gamma(P, \alpha, T)$ se transforment en $\psi(V, \alpha, T, \alpha')$, $G(V, \alpha, T, \alpha')$, $\Gamma(V, \alpha, T)$. On a, à chaque instant du mouvement du système, en vertu de la première égalité (160) et de l'égalité (169),

$$(173)\qquad \frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \psi(V, \alpha, T, \alpha') - G(V, \alpha, T, \alpha')\frac{\alpha'}{|\alpha'|} = 0.$$

Les conditions d'équilibre du système sont, en vertu de la première égalité (160) et des conditions (170),

$$(174)\qquad \Gamma(V, \alpha, T) \geqq -\frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} \geqq -\Gamma(V, \alpha, T).$$

L'équation

$$\frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} = 0$$

est la condition d'équilibre véritable; si le volume V du système est maintenu constant, si l'on prend les valeurs de T pour abscisses, les valeurs de α pour ordonnées, cette équation définit une ligne, la *ligne des véritables équilibres*.

Imaginons que, pour toute valeur de V, α, T, on ait l'inégalité

$$(175)\qquad \frac{\partial^2 F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha^2} > 0,$$

qui, si le frottement n'existait pas, assurerait la stabilité isothermique de l'équilibre du système, sous volume constant. Nous pourrons énoncer les propositions suivantes:

1° A une température donnée, sous un volume donné, il n'y a qu'un seul état de véritable équilibre du système.

2° Cet état est soumis aux lois du déplacement de l'équilibre par variation de température et par variation de volume.

Si, par exemple, sous volume constant et à température

Digitized by Google

constante, à partir d'un état de véritable équilibre, un accroissement de la variable α produit une absorption de chaleur ($r_\alpha > 0$) la ligne des équilibres véritable s'élèvera constamment de gauche à droite; l'inverse aura lieu si un accroissement de la variable α produit un dégagement de chaleur ($r_\alpha < 0$).

3° La fonction $\Gamma(V, \alpha, T)$ étant essentiellement négative, la ligne représentée par l'équation

$$\frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \Gamma(V, \alpha, T) = 0 \qquad (174^{bis})$$

est tout entière située au-dessous de la ligne des équilibres véritables.

4° La ligne représentée par l'équation

$$\frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \Gamma(V, \alpha, T) = 0 \qquad (174^{ter})$$

est tout entière située au-dessus de la ligne des équilibres véritables.

5° En tout point de la bande comprise entre ces deux lignes, les conditions (174) sont remplies; un tel point représente donc toujours un état d'équilibre du système; nous nommerons cette bande la *région des faux équilibres;* la ligne des équilibres véritables est tout entière tracée en la région des faux équilibres.

6° Dans la région située au-dessous de la ligne représentée par l'équation (174bis), le système n'est pas en équilibre; il se modifie; on peut donc écrire l'égalité (173); or, en cette région, $\frac{\partial F(V, \alpha, T)}{\partial \alpha}$ est assurément négatif; il en doit donc être de même de la quantité

$$\psi(V, \alpha, T, \alpha') + G(V, \alpha, T, \alpha') \frac{\alpha'}{|\alpha'|};$$

mais cette dernière quantité est toujours de signe contraire à α'; $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ est donc positif dans la région considérée;

Digitized by Google

lorsque le point figuratif est situé dans cette région, le système se modifie assurément de telle sorte que α augmente.

7° On verrait de même que, lorsque le point figuratif se trouve dans la région qui est située au-dessous de la ligne représentée par l'équation (174ter), le système se modifie forcément de telle sorte que α diminue.

§ 3. *Application aux faux équilibres chimiques; hypothèse fondamentale*

Les considérations précédentes jetteront un grand jour sur les faux équilibres chimiques, à condition d'y joindre l'hypothèse suivante, que suggèrent tous les faits d'expérience :

HYPOTHÈSE. — *Lorsque la variation de la variable α constitue un changement d'état chimique, les deux fonctions positives*

$$-\gamma(P, \alpha, T),$$
$$-\Gamma(V, \alpha, T)$$

décroissent sans cesse lorsque la température croît; elles ont de très grandes valeurs à basse température et tendent vers 0 *lorsque la température s'élève.*

Cette hypothèse peut s'énoncer de la manière suivante :

Soit sous pression constante, soit sous volume constant, les deux lignes qui limitent la région des faux équilibres sont, à basse température, extrêmement éloignées de la ligne des équilibres véritables; lorsque la température s'élève, elles se rapprochent de cette dernière ligne et tendent asymptotiquement vers elle lorsque la température croît au delà de toute limite.

Ainsi, la région des faux équilibres, très large à basse température, se rétrécit graduellement pour se réduire, aux températures élevées, à une bande extrêmement mince dont tous les points sont extrêmement voisins de la ligne des équilibres véritables. A basse température, on pourra observer

Digitized by Google

des états d'équilibre extrêmement différents de ceux que fait prévoir la thermodynamique classique, où l'on ne tient pas compte des termes relatifs au frottement ; à température élevée, au contraire, aucun équilibre observable ne s'écartera notablement des équilibres que fait prévoir cette théorie ; *la mécanique chimique donne donc lieu à des lois plus simples aux températures élevees qu'aux basses températures ;* pour découvrir les liens de la mécanique chimique avec la thermodynamique, il fallait constituer la chimie des hautes températures, comme l'a compris le génie de H. Sainte-Claire Deville ; en s'attardant à l'étude des réactions produites à basse température, étude rendue complexe par la présence des termes relatifs au frottement, la thermochimie ne pouvait découvrir les lois dominantes de la mécanique chimique.

On peut remarquer, d'ailleurs, que la dynamique, elle aussi, n'est parvenue à se constituer que du jour où les physiciens, et en particulier Galilée, ont osé faire abstraction du frottement et énoncer des lois dynamiques telles que la loi de l'inertie ; sans doute, la dynamique qu'ils ont ainsi créée est une dynamique trop simplifiée ; mais elle a frayé la voie à la dynamique plus complète où il est tenu compte du frottement.

Considérons un système qui renferme un composé et les éléments provenant de sa décomposition ; le système renferme une masse m du composé ; soit M la masse la plus grande du composé qui soit compatible avec la constitution du système ; posons $\alpha = \frac{m}{M}$; α sera variable d'une manière continue de 0 à 1 ; égal à 0 si la dissociation est totale, à 1 si la combinaison est aussi complète que possible, α croîtra sans cesse lorsque le degré de dissociation du système ira en diminuant.

Traitons, par exemple, d'un système maintenu sous volume constant ; supposons, en premier lieu, que, dans les limites entre lesquelles nous étudierons ce système, le composé soit exothermique ; le coefficient calorifique désigné par r est négatif.

Digitized by Google

Traçons, tout d'abord (*fig.* 1), la courbe EE' des équilibres véritables; cette courbe descend constamment de gauche à droite; si l'équilibre véritable était toujours réalisé dans le système, la dissociation serait d'autant plus complète que la température serait plus élevée.

Le deux lignes FF', *ff'*, limitent la région des faux équilibres; la ligne FF' descend assurément sans cesse de gauche à droite; quant à la ligne *ff'*, elle monte tout d'abord de gauche à droite; il se peut qu'il en soit toujours ainsi, ou bien qu'elle présente un point plus élevé que tous les autres et s'abaisse ensuite de gauche à droite; ce dernier cas est représenté en la figure 1.

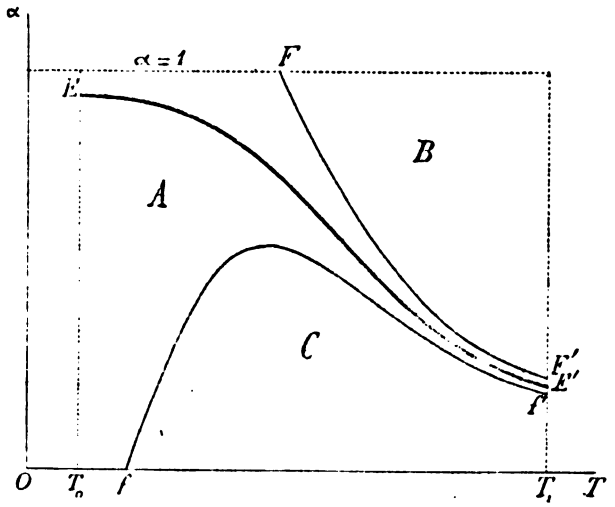


FIG. 1.

Dans la région des faux équilibres A, toutes les positions du point figuratif correspondent à des états d'équilibre du système; lorsque le point figuratif est dans la région B, au-dessus de la courbe FF', le système est le siège d'une dissociation; lorsque le point figuratif est dans la région C, au-dessous de la ligne *ff'*, le système est le siège d'une combinaison.

Si l'on porte à une certaine température T un système qui,

Digitized by Google

au début, ne renferme pas trace du composé, il s'y produira une combinaison jusqu'à ce que α atteigne la valeur α_1, ordonnée du point d'abscisse T sur la ligne ff'. Si, au contraire, on porte à la même température T un système qui, au début, ne contient que le composé, il s'y produira une dissociation, jusqu'à ce que α soit réduit à la valeur α_2, ordonnée du point d'abscisse T sur la ligne FF'. On a sûrement $\alpha_2 > \alpha_1$. *Le système, maintenu à une température donnée, ne tend donc pas vers le même état limite, selon qu'il était au début à l'état de mélange ou à l'état de combinaison.* C'est seulement aux températures élevées que les deux limites sont sensiblement égales entre elles.

Supposons maintenant que, sous le volume constant considéré et entre les limites de température entre lesquelles nous l'étudions, le composé soit endothermique; le coefficient calorifique désigné par r_α est positif.

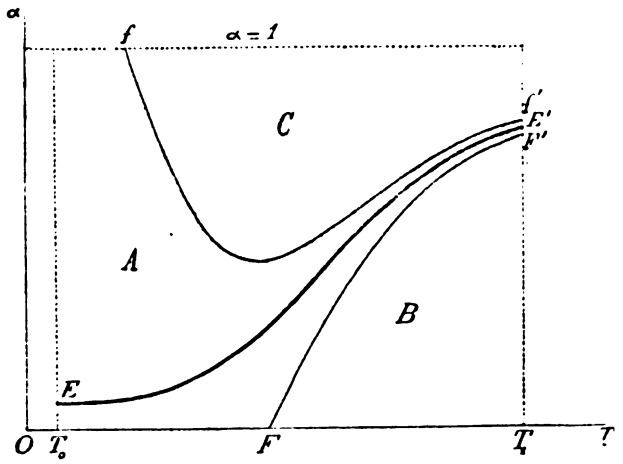


FIG. 2.

Traçons la ligne EE' (*fig.* 2) des équilibres véritables; cette ligne monte de gauche à droite; si l'équilibre véritable était à chaque instant établi, le point figuratif suivrait cette ligne; le système renfermerait une fraction du composé d'autant plus grande que la température serait plus élevée.

Les deux lignes FF', ff', limitent la région A des faux équi-

Digitized by Google

libres; la ligne FF' monte sans cesse de gauche à droite, la ligne *ff'* commence assurément par descendre de gauche à droite; il se peut qu'elle descende sans cesse; il se peut aussi qu'elle présente un point plus bas que tous les autres; c'est ce dernier cas qui est représenté en la figure 2.

Lorsque le point figuratif se trouve en la région A des faux équilibres, le système est en équilibre; lorsqu'il se trouve en la région B, qui est située au-dessous de FF', le système éprouve une combinaison; lorsqu'il se trouve en la région C, qui est au-dessus de *ff'*, le système éprouve une dissociation.

Le système, maintenu à une température donnée T, ne tend pas vers le même état limite selon qu'il était initialement à l'état de mélange ou à l'état de combinaison; la limite atteinte, il renferme une moindre proportion du corps composé dans le premier cas que dans le second; c'est seulement aux températures élevées que les deux limites sont sensiblement égales entre elles.

L'étude d'un système maintenu sous pression constante donnerait lieu à des observations analogues.

On n'a guère, jusqu'ici, déterminé la forme des lignes FF', *ff'*. Dans ses recherches sur la dissociation de l'acide sélénhydrique, qui est un composé endothermique, M. Ditte (1) a déterminé expérimentalement l'allure générale de la courbe *ff'*, sous volume constant; cette courbe a la forme que représente la figure 2; des expériences inédites de M. Pélabon marquent plus nettement encore cette forme (2).

(1) Ditte, *Annales de l'École normale supérieure*, 2e série, t. I, p. 293; 1872.

(2) Les résultats contenus dans les quatre premiers paragraphes du présent Chapitre ont été communiqués à la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux le 20 février 1896. Le 9 mars, MM. Armand Gautier et H. Hélier communiquaient à l'Académie des Sciences (*Comptes rendus*, t. CXXII, p. 566) un travail purement expérimental et indépendant de nos recherches. Dans ce travail ils montraient, entre autres résultats, que l'oxygène et l'hydrogène commençaient à se combiner sous la pression de l'atmosphère, dès la température de 180°; à la température de 300°-310°, la combinaison s'arrête lorsque α, $= 0{,}038$ environ; à ces températures, cependant, l'eau n'offre aucune dissociation appréciable. Ce résultat est, pour une combinaison accompagnée d'un dégagement de chaleur, corrélatif de celui que M. Ditte a établi pour la dissociation d'un composé exothermique.

Digitized by Google

§ 4. *Le point de réaction.*

Prenons un système à une très basse température où il est à l'état de faux équilibre; élevons graduellement la température de ce système en le maintenant soit sous pression constante, soit sous volume constant.

Tout d'abord le système demeure à l'état de faux équilibre; le point figuratif décrit une parallèle à l'axe OT.

Mais cette parallèle, indéfiniment prolongée, finit par rencontrer l'une des lignes ff', FF' qui limitent la région des faux équilibres; soit ϑ l'abscisse du point de rencontre; si l'on élève la température un peu au-dessus de ϑ, le système cesse d'être en équilibre; il éprouve soit une combinaison, soit une dissociation, selon la région dans laquelle pénètre le point figuratif. Nous pouvons donc énoncer les théorèmes suivants :

Un système, pris avec une composition initiale donnée α, *est chauffé sous le volume constant* V; *il n'éprouve aucune modification tant que la température est inférieure à une certaine valeur* $\vartheta(\alpha, V)$; *lorsque la température surpasse la valeur* $\vartheta(\alpha, V)$, *il éprouve soit une combinaison, soit une dissociation.*

Un système, pris avec une composition initiale donnée α, *est chauffé sous la pression constante* P; *il n'éprouve aucune modification tant que la température est inférieure à une certaine valeur* $\Theta(\alpha, P)$; *lorsque la température surpasse la valeur* $\Theta(\alpha, P)$, *il éprouve soit une combinaison, soit une dissociation.*

La température $\vartheta(\alpha, V)$ se nomme le *point de réaction, sous le volume constant* V, du système de composition α; la température $\Theta(\alpha, P)$ se nomme le *point de réaction, sous la pression constante* P, du système de composition α.

Le point de réaction, soit sous pression constante, soit sous volume constant, dépend de la composition initiale α du système; il y a soit sous pression constante, soit sous volume

Digitized by Google

constant, deux points de réaction principaux : l'un est relatif au cas où la valeur initiale de α est la valeur 0; c'est le *point de combinaison* au sein d'un système qui renferme les éléments propres à former un composé, mais ne contient pas trace de ce composé; l'autre est relatif au cas où la valeur initiale de α est la valeur 1; c'est le *point de décomposition* au sein d'un système qui renferme uniquement le corps composé.

Le mélange d'oxygène et d'hydrogène nous fournit un exemple très net de point de combinaison; chauffé soit sous pression constante, soit sous volume constant, ces deux gaz demeurent mélangés, à l'état de faux équilibre, jusqu'à la température du rouge naissant; c'est seulement à cette température qu'ils entrent en combinaison (1).

L'acide hyperruthénique liquide, étudié par Debray et M. Joly (2), nous donne un exemple remarquable de point de décomposition sous pression constante. On peut le chauffer même rapidement, sous la pression atmosphérique, dans un bain de paraffine, jusqu'à + 106° C.; mais à peine le thermomètre atteint-il + 107° C. qu'une brusque décomposition en bioxyde de ruthénium et oxygène se produit.

Les points de réaction peuvent s'échelonner dans toute l'échelle des températures; certains d'entre eux sont situés à des températures extrêmement élevées, en sorte que les systèmes qui les présentent s'offrent toujours à nous à l'état de faux équilibre; de ce nombre est le système formé par un mélange d'hydrogène et d'azote.

Le gaz ammoniac se formerait avec un fort dégagement de chaleur à partir de l'hydrogène et de l'azote; si donc un mélange de ces trois gaz, chauffé soit sous le volume constant,

---

(1) On le croyait du moins au moment (20 février 1896) où nous communiquions ces recherches à la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux. Quelques jours plus tard (9 mars 1896) MM. Armand Gautier et H. Hélier annonçaient à l'Académie des Sciences que l'oxygène et l'hydrogène, pris à l'état de pureté, se combinaient déjà en proportion appréciable dès 180°. Vers 200°, la combinaison devient mesurable. (*Comptes rendus*, t. CXXII, p. 566).

(2) H. Debray et Joly, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 328; 1888.

Digitized by Google

soit sous pression constante, était à l'état d'équilibre véritable, la combinaison y serait sensiblement complète à basse température ; c'est seulement à température élevée que le gaz ammoniac présenterait une dissociation notable ; en fait, un mélange d'hydrogène et d'azote, contenant ou non du gaz ammoniac, peut être maintenu à l'état de faux équilibre presque à toutes les températures que produisent nos foyers ; ce n'est qu'aux températures très élevées engendrées par des étincelles électriques très chaudes que la combinaison commence à se produire, ainsi que l'a montré Morren (1).

Au contraire, beaucoup de réactions, fort vives à la température ordinaire, cessent de se produire à une température plus basse, inférieure à leur point de réaction. M. Pictet (2) a signalé un grand nombre d'exemples très remarquables de points de réaction placés très bas sur l'échelle thermométrique :

A — 125° C., on peut comprimer fortement un mélange d'acide sulfurique congelé et de soude caustique sans qu'aucune réaction se produise ; tant que la température est inférieure à — 80° C. la combinaison n'a pas lieu ; elle se produit brusquement à cette température de — 80° C. en dégageant une quantité de chaleur telle que l'éprouvette renfermant le mélange est brisée.

Le point de combinaison de l'acide sulfurique et de la potasse est — 90° C. ; celui de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque concentrée est situé entre — 65° C. et — 60° C. A — 120° C., l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique laissent sa couleur bleue au tournesol ; la liqueur passe brusquement au rouge à — 110° C. avec l'acide chlorhydrique, à — 105° C. avec l'acide sulfurique.

Le point de réaction varie évidemment avec la composition du système étudié ; ainsi la température d'inflammation d'un

(1) Morren, *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 342 ; 1859.
(2) R. Pictet, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 814 ; 1892.

Digitized by Google

mélange de formène (grisou), d'oxygène et d'azote, ce dernier jouant le rôle de gaz inerte, varie avec la proportion d'air et de formène que le système renferme; la variation est assez sensible pour que M. H. Le Chatelier (1), qui a fait de cette variation une étude expérimentale suivie, en ait tiré un mode de dosage du grisou dans l'air.

Nous terminerons ces généralités sur le point de réaction en observant que la lumière paraît, pour certains corps, abaisser d'une manière très notable la valeur absolue des fonctions γ (P, α, T), Γ (V, α, T); il en résulte qu'un système qui demeure à l'état de faux équilibre à une certaine température T lorsqu'on le maintient dans l'obscurité, cesse d'être en équilibre si l'on vient à l'éclairer; le mélange d'hydrogène et de chlore, à la température ordinaire, en est un exemple classique. Nous n'insisterons pas sur cette remarque, qui nous entraînerait dans le domaine, encore fort mal connu, de la photochimie, domaine à l'étude duquel elle apporterait sans doute une précieuse contribution.

§ 5. *Des équilibres chimiques dans les espaces inégalement chauffés.*

Les principes précédents vont nous permettre de discuter certains problèmes d'équilibre chimique dans des espaces dont les divers points sont portés à des températures différentes; nous raisonnerons sur des réactions accomplies sous pression constante; des considérations analogues s'appliqueraient aux réactions produites sous volume constant.

Nous prendrons, tout d'abord, un composé endothermique gazeux C formé par l'union d'un composant absolument fixe A et d'un autre composant gazeux B; la chimie nous offre des exemples de semblables composés; tels sont: les vapeurs

(1) H. Le Chatelier, *Note sur le dosage du grisou par les limites d'inflammabilité* (*Annales des Mines*, 8e série, t. XIX, p. 388; 1891).

Digitized by Google

d'acide hyperruthénique, formées aux dépens du bioxyde de ruthénium solide et non volatil, et de l'oxygène; le trichlorure de silicium (Si^2Cl^6), formé aux dépens du silicium et du tétrachlorure ($SiCl^4$). Le caractère endothermique de ces composés n'a pas, il est vrai, été directement démontré, mais il se conclut indirectement de l'ensemble des actions exercées par la chaleur sur ces corps.

Imaginons que les gaz B et C remplissent d'un mélange homogène un espace soumis à une pression uniforme P et dont les diverses parties sont portées à des températures comprises entre T_0 et T_1 ($T_0 < T_1$); supposons, en outre, qu'un excès du composant fixe A se trouve, au début, dans la région de l'espace portée à la température T_1; cherchons quel est l'état d'équilibre qui s'établira dans l'espace considéré, au bout d'un temps suffisant.

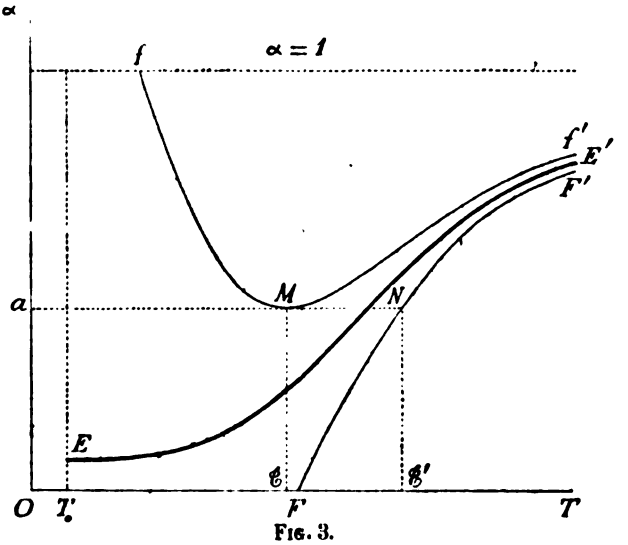


FIG. 3.

Traçons (*fig.* 3) la courbe des équilibres véritables EE' et les lignes FF', *ff'*; supposons que cette dernière ait la même forme qu'en la figure 2, forme expérimentalement déterminée, dans le cas de l'acide sélénhydrique, par les recherches de M. Ditte et de M. Pélabon.

Digitized by Google

Soit M le point le plus bas de la ligne ff'; soient $T = \mathcal{T}$ et $\alpha = a$ les coordonnées de ce point; par le point M, menons une parallèle à la droite OT; cette parallèle touche en M la ligne ff' et rencontre en N la ligne FF'; soient $T = \mathcal{T}'$ et $\alpha = a$ les coordonnées du point N.

Nous distinguerons trois cas :

1er Cas. — *La température supérieure* T_1 *de l'espace considéré est inférieure à la température* $\mathcal{T}'$;

2e Cas. — *La température* T_1 *est supérieure à* $\mathcal{T}'$; *la température* T_0 *est inférieure à* $\mathcal{T}$;

3e Cas. — *La température* T_1 *est supérieure à* $\mathcal{T}'$; *la température* T_0 *est supérieure à* $\mathcal{T}$.

1er Cas. — *La température supérieure* T_1 *de l'espace considéré est inférieure à la température* $\mathcal{T}'$.

Ce cas demande à être subdivisé :

Soit α_0 la valeur initiale de α; sur l'axe $O\alpha$, prenons un point d'ordonnée α_0 et par ce point menons une parallèle à l'axe OT; cette droite, prolongée, rencontre les lignes FF', ff'; soit m le premier point de rencontre; il se trouve sur la ligne FF' si α_0 est inférieur à a et sur la ligne ff' si α_0 est supérieur à a. Soit t l'abscisse du point m.

A) — Supposons T_1 inférieur à t. Les points figuratifs qui correspondent aux diverses régions de l'espace considéré, pris dans son état initial, sont tous dans la région des faux équilibres; le système demeure en équilibre dans son état initial.

B) — Supposons T_1 supérieur à t et α_0 inférieur à a (*fig.* 4). Parmi les points qui figurent l'état initial des diverses parties du système, ceux qui sont relatifs aux températures comprises entre t et T_1 se trouvent dans la région où la combinaison peut se produire, et comme, aux points dont la température est T_1, se trouve un excès du composant A à l'état solide, une combinaison se produira en ces points; α augmentera. Il en sera ainsi jusqu'à ce que α atteigne la valeur α_1, ordonnée du point m_1 qui a pour abscisse T_1 sur la ligne FF'. Lorsque α

Digitized by Google

aura atteint cette valeur, l'équilibre sera établi en tous les points du système; aucune dissociation ne s'y sera produite;

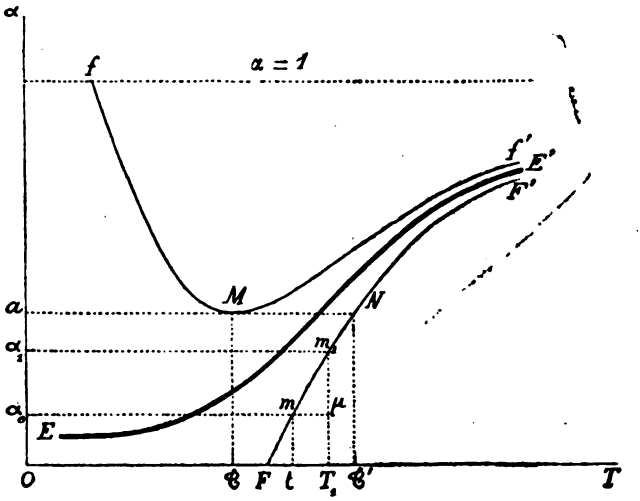


FIG. 4.

on ne trouvera aucun dépôt du corps fixe A en dehors des points où l'on en avait placé au début.

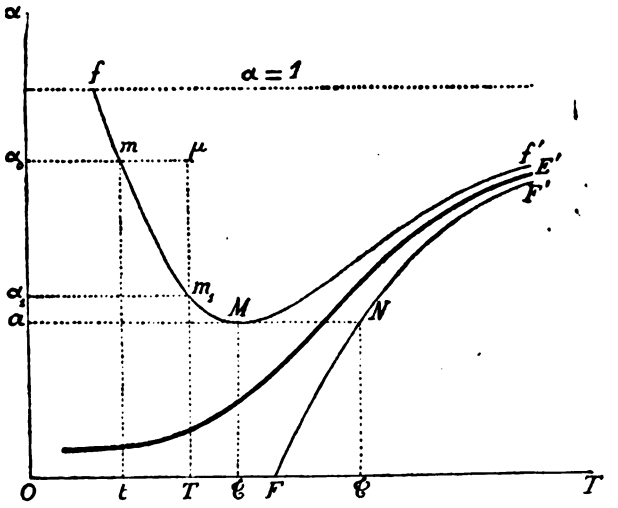


FIG. 5.

C) — Supposons α_0 supérieur à a et T, compris entre t et $\mathfrak{T}$ (*fig.* 5). Les points figuratifs qui représentent l'état initial des

Digitized by Google

portions du système portées aux températures comprises entre t et T_1 sont dans la région de dissociation; en ces points, il se produit une décomposition du corps C; la valeur du rapport x diminue; il en est ainsi jusqu'au moment où cette valeur devient égale à l'ordonnée α_1 du point m_1 qui, sur la courbe ff', a pour abscisse T_1. Lorsque α a la valeur α_1, le système est en équilibre; les parois portées aux températures comprises entre t et T_1 sont recouvertes d'un dépôt du corps A provenant de la dissociation du corps C.

Dans chacun des trois cas que nous avons examinés, la valeur finale α_1 de α est indépendante de la température T_0 et des températures comprises entre T_0 et T_1; elle ne dépend que de la température T_1; on peut donc énoncer la proposition suivante :

La composition finale du mélange gazeux est la même que si le tube avait été porté tout entier à la température de son point le plus chaud.

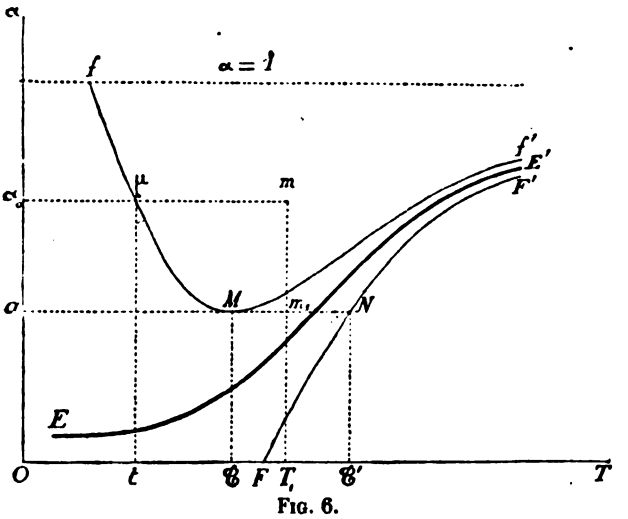


Fig. 6.

D) — Supposons que α_0 surpasse α, que T_1 soit compris entre $\mathfrak{T}$ et $\mathfrak{T}'$, que T_0 soit inférieur à $\mathfrak{T}$ (*fig.* 6).

Les points figuratifs qui correspondent aux portions du système dont les températures sont comprises entre t et T_1, sont

Digitized by Google

dans la région de dissociation; une partie du composé C se résout en ses éléments; α diminue; il en est ainsi tant que α est supérieur à a; l'équilibre est établi au moment où x atteint la valeur a. Les parois du récipient qui renferme le système sont recouvertes d'un enduit du corps fixe A dans la partie qui était portée aux températures comprises entre t et T_1.

L'état final du mélange gazeux est indépendant des températures T_0, T_1; *il est le même que si le tube tout entier avait été porté à la température* $\mathcal{C}$.

E) — Supposons que α_0 surpasse a; que T_0 et T_1 soient compris entre $\mathcal{C}$ et $\mathcal{C}'$.

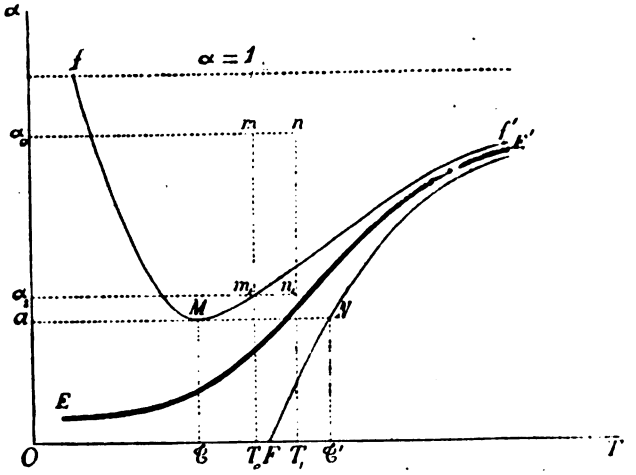


FIG. 7.

Il se peut que l'espace tout entier soit compris dans la région des faux équilibres; dans ce cas, aucune modification ne se produira dans le système. Il se peut aussi que la partie froide de l'espace qui renferme le système, ou même cet espace tout entier, se trouve dans la région de dissociation (*fig.* 7); dans ce cas, α commence par diminuer, jusqu'au moment où ce rapport prend la valeur α_1, ordonnée du point qui a pour abscisse T_0 sur la courbe ff'.

La composition finale du mélange, indépendante de la

Digitized by Google

température T_1 *du point le plus chaud, est la même que si le tube tout entier avait été porté à la température* T_0 *du point le plus froid.*

2e Cas. — *La température* T_1 *est supérieure à* $\mathcal{C}'$; *la température* T_0 *est inférieure à* $\mathcal{C}$.

La valeur finale α_1 de α ne peut être supérieure à α, car une partie du système se trouverait certainement dans la région de dissociation et α baisserait jusqu'à la valeur a. Supposons que α soit, à un instant donné, inférieur à a; la partie chaude du système est alors dans la région de combinaison; par hypothèse, on a placé un excès du corps A en cette partie chaude; une combinaison s'y produit, qui élève le rapport α jusqu'à la valeur a.

Supposons enfin que α ait la valeur a, mais qu'il reste un excès du corps A dans la partie chaude; il se produira dans cette partie une combinaison continuelle tendant à élever α d'une petite quantité au-dessus de la valeur a, tandis qu'une dissociation continuelle se produira dans la partie du système qui est portée à la température $\mathcal{C}$.

L'équilibre s'établira lorsque le corps fixe A aura été en entier transporté, par une *volatilisation apparente*, de la partie chaude de l'espace occupé par le système à la partie où la température est T; le mélange gazeux aura alors la composition a.

La composition finale du mélange gazeux, indépendante des deux températures extrêmes, sera celle qui correspond au point le plus bas de la courbe ff'.

3e Cas. — *La température* T_1 *est supérieure à* $\mathcal{C}'$; *la température* T_0 *est supérieure à* $\mathcal{C}$.

Soit a_1 l'ordonnée du point m de la courbe ff' qui a pour abscisse T_0 (*fig.* 8); prolongeons la ligne $\alpha = a_1$ jusqu'à sa rencontre en n avec la courbe FF'; soit t l'abscisse du point n.

Nous scinderons ce troisième cas en divers sous-cas:

A) — T_1 est inférieur à t; α_0 est inférieur à a_1.

Il se peut que le système tout entier soit dans la région des

Digitized by Google

faux équilibres; il ne subira alors aucune modification. Il se peut que la partie chaude du système se trouve dans la région de combinaison; dans ce cas, α augmentera jusqu'à la valeur α_1, ordonnée du point qui a pour abscisse T_1 sur la ligne FF'.

Dans ce cas, la composition finale du mélange gazeux sera indépendante de la température T_0 *de la région froide; elle sera la même que si le système tout entier avait été porté à la température* T_1 *de la région chaude.*

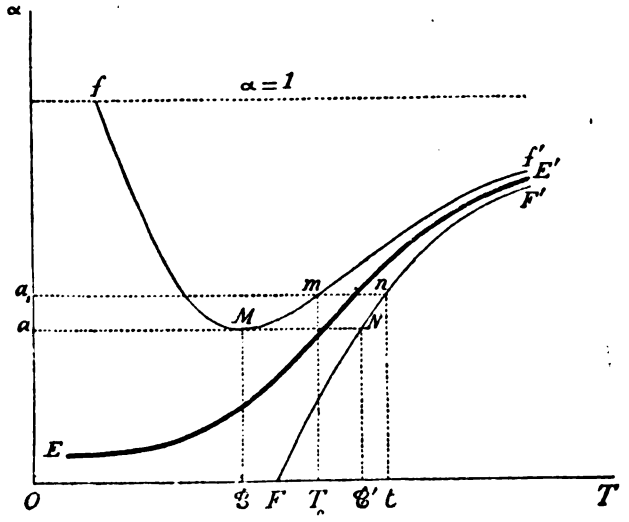


FIG. 8.

B) — T_1 est inférieur à t; α_0 est supérieur à a_1.

Au début, une partie du système est dans la région de dissociation; α diminue jusqu'à la valeur a_1; l'équilibre est alors établi.

C) — T_1 est supérieur à t.

Tant que α est supérieur à a_1, la partie froide du système est dans la région de dissociation et α diminue; si α est inférieur ou égal à a_1, la partie chaude du système est dans la région de combinaison; α augmente, à moins que l'excès du corps fixe A qui se trouvait dans cette partie n'ait disparu. Au moment de l'équilibre, le mélange gazeux aura la composition a_1; le

Digitized by Google

corps fixe A en excès aura été transporté, par *volatilisation apparente*, de la partie chaude du tube à la partie froide.

Dans ces deux derniers cas, la composition finale du mélange gazeux sera indépendante de la température de la région chaude du système; elle ne dépendra que de la valeur la plus basse de la température.

Les phénomènes prévus dans cette discussion se sont trouvés réalisés dans diverses réactions chimiques; ils ont parfois donné lieu à des interprétations inexactes.

MM. Troost et Hautefeuille (1) ont découvert les premiers certains faits remarquables de volatilisation apparente qui, tous, rentrent dans notre second cas.

Si, sur du silicium porté à 1200° dans un four à réverbère, et parfaitement fixe à cette température, on fait passer un courant très lent de tétrachlorure de silicium $SiCl^4$, on constate qu'au bout d'un certain temps, le silicium a été transporté par volatilisation apparente dans la région moyennement chaude du tube, dont la température est comprise entre 500° et 800°. En réalité, par l'action du tétrachlorure de silicium sur le silicium, il s'est formé un trichlorure de silicium Si^2Cl^6, gazeux à ces températures, qu'un refroidissement brusque permet de recueillir, ainsi que nous l'expliquerons plus loin. A la température ordinaire, ce trichlorure de silicium ne se décompose pas; il demeure à l'état de faux équilibre; à 350°, il commence à se décomposer avec une extrême lenteur; la décomposition, beaucoup plus rapide à 440°, s'arrête en vase clos lorsqu'un dixième du trichlorure a été dissocié; $\alpha = 0{,}9$ est, à cette température, et sous la pression qui règne dans l'appareil, l'ordonnée de la courbe ff'; l'ordonnée de cette même courbe est très petite entre 700° et 800°.

Le fluorure de silicium $SiFl^4$, passant sur du silicium, le transporte également, par volatilisation apparente, dans les parties du tube portées au rouge vif; un refroidissement

(1) Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus*, t. LXXIII, pp. 443 et 563; 1871.

Digitized by Google

brusque permet de recueillir le sous-fluorure auquel est dû ce transport.

Le chlore, passant sur du platine porté à 1400°, le transporte par volatilisation apparente dans une région moins chaude du tube; il s'est formé un protochlorure de platine qu'un refroidissement brusque permet de recueillir.

MM. Debray et Joly (1) ont trouvé de même que l'oxygène, passant lentement sur du bioxyde de ruthénium porté au rouge, le transportait par volatilisation apparente dans les parties médiocrement chaudes du tube; si l'on fait passer rapidement le courant d'oxygène, on peut recueillir l'acide hyperruthénique qui a servi d'intermédiaire à ce transport; cet acide demeure à l'état de faux équilibre à la température ordinaire.

Les lois précédentes s'étendent immédiatement aux réactions produites sous *volume constant*.

L'acide sélénhydrique se forme avec absorption de chaleur à partir du sélénium et de l'hydrogène; M. Ditte (2) a étudié les diverses particularités de la formation et de la dissociation de ce corps; M. H. Pélabon a repris cette étude en détail; il a tracé la courbe des équilibres véritables EE', et la courbe *ff'*.

Le point le plus bas de cette dernière courbe correspond à une température de 270° C. environ; elle correspond à une proportion d'acide sélénhydrique telle que le rapport ρ de la pression partielle de cet acide dans le mélange gazeux à la pression totale du mélange gazeux soit égal à 0,16 environ.

M. Pélabon (3) s'est proposé de soumettre les théorèmes précédents à une vérification systématique; une complication se présente : à la température de 170°, le sélénium est très notablement volatil; au transport par volatilisation apparente peut se joindre un transport par *volatilisation réelle* qui masque en partie le premier phénomène, mais la volatilité du

(1) H. Debray et Joly, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 328; 1888.
(2) Ditte, *Annales de l'École normale supérieure*, 2e série, t. I, p. 293; 1872.
(3) H. Pélabon, *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 142; 1894.

Digitized by Google

sélénium ne trouble point les lois précédentes en ce qui concerne la composition du mélange gazeux; l'expérience les vérifie très exactement.

1° Prenons un tube qui contient tout d'abord du sélénium et de l'hydrogène; portons l'une des extrémités de ce tube à 250°, tandis que l'autre extrémité est maintenue à la température ordinaire. Les conditions sont celles du *1er cas, B*. La composition du mélange gazeux doit être la même que si le tube tout entier était porté à la température du point le plus chaud. M. Pélabon a trouvé, en effet, que cette composition correspondait à $\rho = 0{,}057$ tandis qu'un tube chauffé en entier à 250° lui a donné $\rho = 0{,}059$.

2° Prenons un tube dont les deux extrémités, inégalement chaudes, ont des températures très supérieures à 270°; ce tube ne contient au début que du sélénium et de l'hydrogène; les conditions sont celles du *3e cas, C;* la composition finale du mélange gazeux, indépendante de la température de l'extrémité chaude, doit être la même que si le tube tout entier était porté à la température de l'extrémité froide.

Supposons, par exemple, que l'extrémité froide soit à 530° et l'extrémité chaude à 680°; on trouve que la composition finale du mélange gazeux correspond à $\rho = 0{,}3608$. Pour un tube chauffé entièrement à 530°, on trouve sensiblement le même nombre : $\rho = 0{,}3597$; tandis que le tube chauffé entièrement à 680° donne $\rho = 0{,}3920$, nombre très supérieur au précédent.

3° Prenons enfin un tube dont une extrémité est maintenue à la température ordinaire tandis que l'autre extrémité est portée à des températures variant entre 500° et 700°.

Nous nous trouverons dans les conditions du *2e cas;* la composition finale du mélange gazeux, indépendante de la température du point le plus chaud, doit être celle qui correspond au point le plus bas de la courbe ff'; c'est ce que l'expérience vérifie.

Des considérations semblables de tout point à celles que

Digitized by Google

nous avons exposées au sujet d'un composé endothermique gazeux dont un composant est fixe peuvent être développées au sujet d'un composé exothermique fixe dont les composants sont gazeux; il suffit d'intervertir, dans ce qui précède, les mots combinaison et dissociation.

Ces considérations peuvent s'étendre également à certains phénomènes de double décomposition étudiés par H. Sainte-Claire Deville (1).

L'hydrogène passant au rouge sur de l'oxyde de zinc, parfaitement fixe à cette température, peut le transformer avec absorption de chaleur en vapeur d'eau et vapeur de zinc; inversement, ce dernier mélange peut redonner de l'hydrogène et de l'oxyde de zinc; selon les conditions de température et de pression, et selon la composition du mélange gazeux, on observera la première ou la seconde réaction; un courant très lent d'hydrogène passant sur de l'oxyde de zinc amorphe contenu dans un tube qu'un four à réverbère porte au rouge vif, transporte cet oxyde, par volatilisation apparente, et le dépose à l'état cristallisé, dans les régions moins chaudes du tube.

Par un phénomène de *minéralisation* analogue (2), l'hydrogène, passant sur du sulfure de zinc amorphe, le déplace et le transforme en cristaux hexagonaux (Wurtzite).

Enfin, des phénomènes purement physiques, tels que la vaporisation d'un solide ou d'un liquide, donnent lieu à des observations analogues.

Aux températures où l'on observe d'ordinaire la vaporisation des liquides tels que l'eau, l'alcool, on peut considérer le frottement relatif à cette transformation comme ayant une valeur absolue négligeable; dès lors, quelles que soient les températures des divers points d'une enceinte qui contient un

(1) H. Sainte-Claire Deville, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLIII, p. 477; 1855.

(2) H. Sainte-Claire Deville et L. Troost, *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. V, p. 118; 1865.

Digitized by Google

liquide et sa vapeur, les conditions sont celles du *3e cas, C;* la tension finale de la vapeur dans l'enceinte sera la même que si l'enceinte tout entière était portée à la température du point le plus froid; c'est dans la région froide que le liquide sera entièrement condensé; cette proposition constitue l'une des formes du *principe de Watt.*

La condensation de la vapeur de phosphore à l'état de phosphore blanc se conforme à cette loi; il n'en est point de même de la condensation de la vapeur de phosphore à l'état de phosphore rouge; ici, le frottement a une valeur très notable et permet d'observer des états de faux équilibre; à la température ordinaire, la vapeur de phosphore ayant la tension de vapeur saturée du phosphore blanc, qui surpasse de beaucoup la tension de vapeur saturée du phosphore rouge, demeure cependant à l'état de faux équilibre, *du moins dans l'obscurité;* comme il arrive en bien des cas, la lumière atténue le frottement et provoque la condensation de la vapeur à l'état de phosphore rouge; elle provoque, en outre, la transformation directe du phosphore blanc en phosphore rouge; mais cette transformation ne nous occupe pas pour le moment.

Ces phénomènes nous font prévoir la possibilité de réaliser une enceinte, remplie de vapeur de phosphore à une haute tension et inégalement chauffée, dans laquelle le phosphore se condenserait à l'état de phosphore rouge ailleurs que sur les parois les plus froides de l'enceinte; c'est l'expérience qu'ont réalisée MM. Troost et Hautefeuille (1); elle est d'autant plus convaincante que la condensation du phosphore blanc, phénomène pour lequel le frottement est négligeable, se produit en même temps sur les parois les plus froides de l'enceinte.

Voici cette expérience :

Du phosphore blanc est chauffé à 500° environ dans la partie centrale d'un tube de verre dont les deux extrémités

(1) L. Troost et P. Hautefeuille, *Étude sur les transformations isomériques et allotropiques* (*Annales de l'École normale supérieure,* 2e série, t. II, p. 253; 1873).

Digitized by Google

sont maintenues l'une à 350° C. (vapeur de mercure bouillant) et l'autre à 324° C. (vapeur de bromure de mercure). Au bout d'une heure trente minutes, la portion du tube portée à 350° présentait un enduit rouge orangé uniforme et translucide, tandis que l'autre extrémité, maintenue à 324°, n'en présentait pas la moindre trace; on n'y voyait que quelques gouttes de phosphore blanc liquide.

Dans une autre série d'expériences, MM. Troost et Hautefeuille ont porté l'une des extrémités à 440° C. (vapeur de soufre bouillant sous la pression atmosphérique) et l'autre extrémité à 420° (vapeur de soufre bouillant sous la pression de $0^{m},470$ de mercure); au bout de quinze à vingt minutes, ils ont constaté l'existence d'un bel enduit rouge dans l'extrémité portée à 440°, et tout au plus d'une couche jaune extrêmement ténue dans l'extrémité portée à 420°.

La transformation des vapeurs d'acide cyanique en cyamélide solide donne lieu à des observations analogues, dues également à MM. Troost et Hautefeuille; tandis que cette vapeur se transforme en cyamélide au bout de quelques heures à 250° C. et en quelques minutes à 350° C., elle résiste pendant plusieurs jours à la température ordinaire.

Si, dans un espace dont une partie est portée à la température de 350°, tandis que le reste est maintenu à 100°, on fait arriver des vapeurs d'acide cyanique, ces vapeurs se condensent à l'état de cyamélide sur les parois chauffées à 350° et la tension des vapeurs d'acide cyanique prend la valeur de 1200^{mm} qui est celle de la tension de vapeur saturée de cyamélide à 350°. L'équilibre qui s'établit est le même que si l'enceinte tout entière était portée à la température de son point le plus chaud.

Nous venons d'étudier, dans un certain nombre de cas, l'état stationnaire qui s'établit, au bout d'un certain temps, dans une enceinte dont les diverses parties sont inégalement chaudes; nous avons supposé que cet état stationnaire était un état d'équilibre; il n'en est pas toujours ainsi; l'enceinte

Digitized by Google

considérée peut être le siège d'un cycle de transformations qui se répète indéfiniment.

Un exemple très simple de ce dernier cas nous est fourni par un récipient dont la partie chaude renferme un liquide volatil, de l'eau par exemple, et dont la partie froide est un tube, vertical ou incliné, qui surmonte la chaudière; le liquide, condensé dans le réfrigérant, retombe indéfiniment dans la chaudière pour y être volatilisé de nouveau. Dans ce cas, pour discuter l'état stationnaire qui s'établit dans le système, il ne suffit plus de considérer le frottement; il faut tenir compte de la viscosité, comme nous l'allons faire au Chapitre suivant.

Digitized by Google

CHAPITRE IV

Vitesse des réactions.

§ 1. *Vitesse des réactions; influence de la température sur la viscosité.*

Nous avons vu, au Chapitre précédent, § 1, que, dans la *région de combinaison,* située au-dessous de la ligne

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma(P, \alpha, T) = 0, \tag{170^{ter}}$$

on a forcément

$$\alpha' = \frac{d\alpha}{dt} > 0;$$

que, dans la *région de dissociation,* située au-dessous de la ligne

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0, \tag{170^{bis}}$$

on a forcément

$$\alpha' = \frac{d\alpha}{dt} < 0.$$

Enfin, que dans la *région des faux équilibres,* caractérisée par les conditions

$$\gamma(P, \alpha, T) \leqq -\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} \leqq -\gamma(P, \alpha, T), \tag{170}$$

on a forcément

$$\alpha' = \frac{d\alpha}{dt} = 0.$$

Digitized by Google

Prenons le système dans des conditions telles que $\frac{d\alpha}{dt}$ diffère de 0; nous pouvons écrire l'égalité

$$(169)\quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \varphi(P, \alpha, T, \alpha') - g(P, \alpha, T, \alpha')\frac{\alpha'}{|\alpha'|} = 0.$$

Si l'on se trouve dans la *région de combinaison*, où α' est positif, on pourra remplacer l'égalité précédente par l'égalité

$$(176)\quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \varphi(P, \alpha, T, \alpha') - g(P, \alpha, T, \alpha') = 0.$$

Si l'on se trouve dans la *région de dissociation*, où α' est négatif, on pourra remplacer l'égalité (169) par l'égalité suivante :

$$(176^{bis})\quad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \varphi(P, \alpha, T, \alpha') + g(P, \alpha, T, \alpha') = 0.$$

Lorsqu'on voudra déterminer la vitesse de transformation du système, on commencera par examiner si les conditions initiales du système placent le point figuratif dans la région de combinaison ou dans la région de dissociation, et l'on fera alors usage soit de l'égalité (176), soit de l'égalité (176bis).

Pour pousser plus loin l'étude de ces égalités, nous ferons certaines hypothèses :

1° Nous savons que la fonction $g(P, \alpha, T, \alpha')$ tend vers une limite finie et négative $\gamma(P, \alpha, T)$ lorsque α' tend vers 0; nous admettrons que la fonction $g(P, \alpha, T, \alpha')$ ne dépend pas de α', cas auquel on a sans cesse

$$(177)\qquad g(P, \alpha, T, \alpha') = \gamma(P, \alpha, T).$$

2° Nous savons que la fonction $\varphi(P, \alpha, T, \alpha')$ s'annule avec α' et est toujours de signe contraire à α'; nous admettrons que l'on a

$$(178)\qquad \varphi(P, \alpha, T, \alpha') = \Phi(P, \alpha, T)\,\alpha',$$

$\Phi(P, \alpha, T)$ étant une fonction essentiellement négative.

Ces hypothèses sont les plus simples que nous puissions

Digitized by Google

faire sur les fonctions $g(P, \alpha, T, \alpha')$, $\varphi(P, \alpha, T, \alpha')$; elles sont assurément vérifiées tant que la valeur absolue de la vitesse de modification $\frac{d\alpha}{dt} = \alpha'$ est petite; le sont-elles encore lorsque cette valeur absolue devient notable? Les progrès ultérieurs de la physique expérimentale pourront seuls nous renseigner à cet égard.

Moyennant les hypothèses (177) et (178), l'égalité (176), vérifiée en tout point de la *région de combinaison,* devient

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T)}{\Phi(P, \alpha, T)}, \tag{179}$$

tandis que l'égalité (176bis), vérifiée en tout point de la *région de dissociation,* devient

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) + \gamma(P, \alpha, T)}{\Phi(P, \alpha, T)}. \tag{179^{bis}}$$

L'égalité (179) nous montre que $\frac{d\alpha}{dt}$, positif dans la *région de combinaison,* tend vers 0 lorsque le point figuratif tend vers la ligne définie par l'équation

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0; \tag{170^{ter}}$$

qui sépare cette région de la *région des faux équilibres;* l'égalité (179bis) nous montre que $\frac{d\alpha}{dt}$, négatif dans la *région de dissociation,* tend vers 0 lorsque le point figuratif tend vers la ligne définie par l'équation

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0, \tag{170^{bis}}$$

qui sépare cette région de la *région des faux équilibres.*

On ne saurait trop insister sur les différences essentielles qui séparent la théorie précédente de la théorie du mouvement des systèmes, telle que l'enseigne la Dynamique.

Digitized by Google

Lorsque l'on considère un système dépendant d'une variable α et dont la force vive varie avec α, l'équation du mouvement du système a pour objet *immédiat* de déterminer $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ lorsque l'on connaît non seulement l'état du système à l'instant t et l'action extérieure qui le sollicite à cet instant, *mais encore la valeur de* $\frac{d\alpha}{dt}$, c'est-à-dire la vitesse des divers points du système à cet instant.

Au contraire, la théorie de la modification d'un système, lorsqu'on néglige les variations de force vive que ce système peut éprouver, nous montre que la vitesse de transformation $\frac{d\alpha}{dt}$ est déterminée à un instant donné lorsque l'on connaît, à cet instant, l'état du système et l'action extérieure qui le sollicite, *La notion d'inertie ne s'étend pas à de semblables modifications.*

Dans le premier cas, un système soumis à l'action d'une force extérieure peut parvenir à un état qui est état d'équilibre sous l'action de cette force, avec une vitesse finie et, dans ce cas, il ne demeure point dans cet état, mais le transgresse; ainsi un pendule lorsque, au cours de ses oscillations, il passe par la verticale.

Dans le second cas, un système qui s'approche d'un état d'équilibre a certainement une vitesse qui tend vers 0; s'il parvient à cet état, il y parvient avec une vitesse nulle et y demeure; nous n'avons ici rien d'analogue à ce qu'expriment dans la langue vulgaire les mots *vitesse acquise.*

Nous avions émis autrefois l'hypothèse suivante (1): *Dans le cas où la variation de la variable α n'entraîne aucune variation de force vive, la fonction* $\varphi(P, \alpha; T, \alpha')$ *est identiquement nulle;* s'il en était ainsi, $\frac{d\alpha}{dt}$ serait infini toutes les fois que le numérateur soit de l'égalité (179), soit de l'éga-

(1) P. Duhem, *Commentaire aux principes de la thermodynamique*, 3e Partie, (*Journal de Mathématiques*, 4e série, t. X, p. 235; 1894).

Digitized by Google

lité (179ᵐᵉ), aurait une valeur finie; en d'autres termes, le système ne pourrait éprouver aucune transformation autre que celle où le point figuratif décrit une des lignes FF', *ff'*; cette conséquence ne saurait s'accorder avec les faits d'expérience, il convient donc d'abandonner cette hypothèse, que nous n'avions formulée d'ailleurs qu'avec réserve.

M. W. Ostwald (1) a émis une autre hypothèse relative au même cas : selon lui, la vitesse de transformation $\frac{d\alpha}{dt}$ serait indéterminée; la réaction serait *libre* de se produire plus ou moins vite.

L'expérience nous apprend que la valeur absolue de la vitesse d'une réaction donnée croît extrêmement lorsqu'on élève la température; ainsi, selon M. Berthelot (2), la vitesse de transformation d'un alcool en éther par un acide est 22,000 fois plus grande à + 200 C. qu'au voisinage de + 7° C. Ces résultats de l'expérience nous conduisent à énoncer l'HYPOTHÈSE suivante :

La valeur absolue de la fonction Φ (P, α, T), *grande à basse température, devient extrêmement petite lorsque la température s'élève suffisamment.*

Cette hypothèse est analogue à celle qu'au Chapitre précédent, nous avons faite au sujet de la fonction γ (P, α, T); en l'une comme en l'autre, le sens des mots : température basse, température élevée, ne peut être précisé que pour chaque réaction particulière.

§ 2. *Refroidissement lent. — Refroidissement brusque.*

Considérons un système porté à une température élevée où la fonction γ (P, α, T) a une très petite valeur absolue; le

(1) W. Ostwald, *Berichte über die Verhandlungen der Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig*, 1894, p. 334.

(2) Berthelot, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, t. II, p. 93.

Digitized by Google

système est dans un état d'équilibre qui, forcément, est très voisin d'un équilibre véritable, car, à cette température, la région des faux équilibres se réduit à une bande extrêmement étroite. Abaissons la température du système et demandons-nous ce qui se produira selon la rapidité plus ou moins grande de ce refroidissement.

Commençons par nous demander si le point figuratif du système pénétrera tout d'abord dans la région de dissociation ou dans la région de combinaison.

Deux cas sont à distinguer :

1° *Composé exothermique.* — Au début de la modification, on a $\frac{dT}{dt} < 0$; si l'on avait, en même temps, $\frac{d\alpha}{dt} < 0$, le point figuratif descendrait de droite à gauche et pénétrerait dans la région de combinaison, ce qui est incompatible avec l'inégalité $\frac{d\alpha}{dt} < 0$. On est donc tenu de supposer que $\frac{d\alpha}{dt}$ est tout d'abord positif, ce qui ne se peut que si le point figuratif pénètre dans la région de combinaison.

2° *Composé endothermique.* — Au début de la modification on a $\frac{dT}{dt} < 0$; si l'on avait, en même temps, $\frac{d\alpha}{dt} > 0$, le point figuratif monterait de droite à gauche et pénétrerait dans la région de dissociation, ce qui est incompatible avec l'inégalité $\frac{d\alpha}{dt} > 0$. On est donc tenu de supposer que $\frac{d\alpha}{dt}$ est tout d'abord négatif, ce qui ne se peut que si le point figuratif pénètre dans la région de dissociation.

Le point figuratif demeurant dans une région de transformation, $\frac{d\alpha}{dt}$ gardera une valeur finie et un signe invariable; demandons-nous à quel moment cette modification, de sens bien déterminé, sera interrompue, ce qui ne pourra avoir lieu qu'au moment où le point figuratif quittera la région de transformation où il se trouve pour pénétrer dans la région des faux équilibres.

1° *Composé exothermique.* — Le point figuratif est dans la

Digitized by Google

région de combinaison; $\frac{d\alpha}{dt}$ est positif; $\frac{dT}{dt}$ est négatif par hypothèse; le point figuratif P monte constamment de droite à gauche; pour qu'il quitte la région de combinaison, il faut et il suffit qu'il atteigne en ϖ la branche ascendante fM de la ligne fMf' (*fig.* 9).

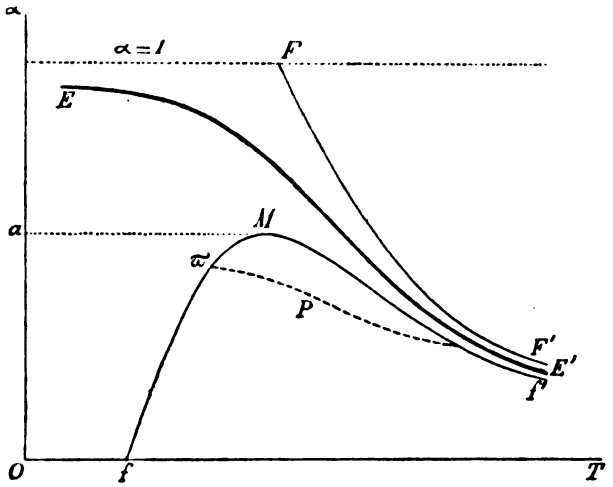


FIG. 9.

2° *Composé endothermique.* — Le point figuratif est dans la région de dissociation; $\frac{d\alpha}{dt}$ est négatif; $\frac{dT}{dt}$ est négatif par hypothèse; le point figuratif P descend constamment de droite à gauche; pour qu'il quitte la région de dissociation, il faut et il suffit qu'il atteigne en ϖ la branche descendante fM de la ligne fMf' (*fig.* 10).

Supposons, tout d'abord, que le *refroidissement* du système soit *infiniment lent;* on pourra admettre que l'état du système, à chaque température, diffère infiniment peu d'un état d'équilibre; la trajectoire du point figuratif, tandis qu'il se trouve dans la région de transformation, différera extrêmement peu de la partie f'M de la ligne limite qui sépare cette région de la région des faux équilibres; arrivé au point M, le point

Digitized by Google

figuratif pénétrera dans la région des faux équilibres ; à partir de ce moment, $\frac{d\alpha}{dt}$ sera égal à 0 ; la valeur de α demeurera invariable et égale à l'ordonnée a du point M (*fig.* 9 et *fig.* 10).

Ainsi, *si un système a été porté à une très haute température, puis refroidi avec une extrême lenteur, sa composition finale est indépendante de la température à laquelle il a été porté ;* si le système renferme un composé exothermique, cette composition finale est celle qui correspond au point le plus élevé M (*fig.* 9) de la courbe fMf' ; si le système renferme un composé endothermique, cette composition est celle qui correspond au point le moins élevé M (*fig.* 10) de la courbe fMf'.

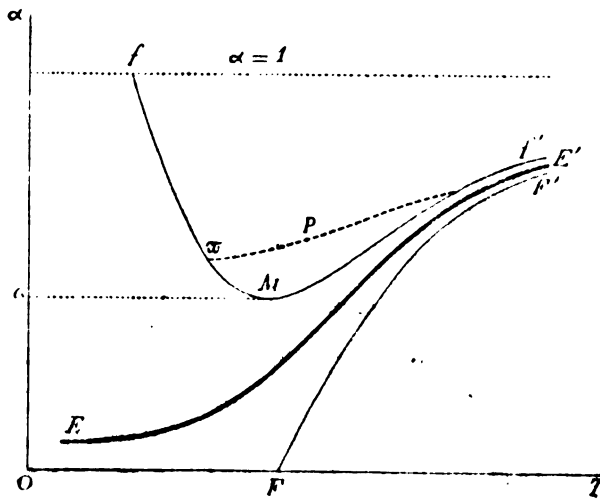


FIG. 10.

Supposons, maintenant que le refroidissement soit très rapide ; soit t_1 l'instant où le point figuratif a pénétré dans la région des faux équilibres ; aux instants postérieurs à t_1, le système garde la composition α_1 qu'il avait à cet instant.

S'il s'agit d'un *composé exothermique*, entre les instants t_0 et t_1 le point figuratif se trouvait dans la région de combinai-

Digitized by Google

son; on pouvait à chaque instant écrire l'égalité (179), en sorte que l'on a

$$(180) \qquad \alpha_1 - \alpha_0 = \int_{t_0}^{t_1} \frac{\frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T)}{\Phi(P, \alpha, T)} dt.$$

S'il s'agit d'un *composé exothermique,* entre les instants t_0 et t_1 le point figuratif se trouvait dans la région de dissociation; on pouvait à chaque instant écrire l'égalité (179bis), en sorte que l'on a

$$(180^{bis}) \qquad \alpha_1 - \alpha_0 = \int_{t_0}^{t_1} \frac{\frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) + \gamma(P, \alpha, T)}{\Phi(P, \alpha, T)} dt.$$

Supposons que $(t_1 - t_0)$ soit très petit par rapport à la valeur absolue que prend $\Phi(P, \alpha, T)$, à l'instant t_0; comme la valeur absolue de $\Phi(P, \alpha, T)$ croît rapidement lorsque T diminue, $(t_1 - t_0)$ sera très petit par rapport à la valeur absolue de $\Phi(P, \alpha, T)$ à un instant quelconque t, intermédiaire entre t_0 et t_1; $(\alpha_1 - \alpha_0)$ aura alors une très petite valeur absolue; ***après le refroidissement, le système aura sensiblement la même composition qu'avant le refroidissement.***

La conclusion que nous venons d'énoncer n'est légitime qu'autant que $(t_1 - t_0)$ est très petit par rapport à la valeur absolue que prend la fonction $\Phi(P, \alpha, T)$ dans l'état initial du système; or, cette valeur absolue décroît rapidement lorsque la température s'élève; la proposition précédente exige donc *que le refroidissement soit d'autant plus brusque que la température est plus élevée.*

Le refroidissement très brusque apparaît ainsi comme une méthode propre à étudier la constitution chimique d'un système à température très élevée; nous avons justifié ce procédé en supposant le système maintenu sous pression constante; des considérations analogues s'appliquent à un système maintenu sous volume constant.

La méthode du refroidissement brusque a été employée par

Digitized by Google

M. G. Lemoine pour étudier la dissociation de l'acide iodhydrique; par M. Ditte et par M. Pélabon, pour suivre la formation de l'acide sélénhydrique. Ainsi, M. Pélabon sort brusquement du fourneau où il a été chauffé le tube qui contient le système étudié, et il tourne en fronde ce tube, afin d'en activer le refroidissement.

Sous sa forme typique, la méthode du refroidissement brusque ne s'applique pas aisément aux températures très élevées; on se contente alors de faire *écouler rapidement* le mélange gazeux d'une région chaude à une région froide; dans ces conditions, la précision atteinte est beaucoup moindre que dans les conditions où opère M. Pélabon; on peut demander à cette méthode des renseignements qualitatifs, mais point des données quantitatives. H. Sainte-Claire Deville l'a employée pour mettre en évidence la dissociation de l'eau et de l'acide carbonique; en commun avec H. Debray, il en a fait usage pour recueillir l'acide hyperruthénique qui se forme à haute température par l'action de l'oxygène sur le bioxyde de ruthénium; MM. Troost et Hautefeuille s'en sont servis pour reconnaître et recueillir le trichlorure de silicium obtenu en faisant passer du tétrachlorure de silicium sur du silicium; le sous-fluorure de silicium obtenu en faisant passer du tétrafluorure sur du silicium; le protochlorure de platine, obtenu en faisant passer du chlore sur du platine. On doit y rattacher le procédé qui consiste à aspirer avec une trompe les gaz d'une flamme ou d'un haut fourneau que l'on désire étudier.

Sous ces formes directes, la méthode du refroidissement ne peut être appliquée avec une brusquerie assez grande pour fournir des renseignements sur les réactions chimiques produites aux températures extrêmement élevées. H. Sainte-Claire Deville a montré qu'au sein d'un système gazeux où jaillissent des *étincelles électriques*, étaient réalisées des conditions qui assuraient le passage soudain du gaz d'une température extrêmement élevée à la température ordinaire.

Digitized by Google

M. Perrot (1), en faisant passer rapidement de grandes masses d'eau entre les étincelles multipliées d'un courant d'induction, avait obtenu une décomposition partielle de la vapeur d'eau en ses éléments. H. Sainte-Claire Deville (2) n'hésita pas à voir dans cette expérience l'analogue de l'expérience de Grove; l'étincelle, trait de feu dont la température est extrêmement élevée, dissocie la vapeur d'eau comme le fait la sphère de platine de Grove; l'oxygène et l'hydrogène, mis en liberté, sont brusquement refroidis par le contact des gaz froids qui environnent l'étincelle; ramenés ainsi à une température où ils demeurent à l'état de faux équilibre, ils ne peuvent échapper à l'observation.

Ainsi interprété, le rôle d'une série d'étincelles électriques paraît très clair, et l'on s'explique fort bien les réactions chimiques que peut produire une telle série d'étincelles en traversant un mélange gazeux.

Elle peut détruire un composé exothermique : dans les expériences de M. Perrot, la vapeur d'eau est détruite; elle décompose l'acide carbonique en oxyde de carbone et oxygène. Elle peut déterminer la formation d'un composé endothermique : elle transforme partiellement l'oxygène en ozone; éclatant entre des pointes de charbon dans l'hydrogène, elle provoque, comme Morren (3) l'a montré dès 1859, la formation d'un carbure d'hydrogène qui est, comme M. Berthelot (4) l'a reconnu en 1862, de l'acétylène, corps dont la formation absorbe une grande quantité de chaleur.

C'est pour vérifier cette féconde interprétation du rôle chimique joué par une série d'étincelles électriques que

---

(1) Perrot, *Note sur la nature de la décomposition qui accompagne le passage de l'étincelle électrique dans la vapeur d'eau* (*Comptes rendus*, t. XLVII, p. 351; 1858).

(2) H. Sainte-Claire Deville, *Sur les phénomènes de dissociation* (*Bibliothèque universelle, Archives*, nouvelle période, t. VI, p. 267; 1859.

(3) Morren, *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 342; 1859.

(4) Berthelot, *Comptes rendus*, t. LIV, p. 640; 1862.

Digitized by Google

H. Sainte-Claire Deville (1) imagina l'*appareil à tubes chaud et froid*, dont la description se trouve dans tous les traités de chimie.

L'appareil à tubes chaud et froid a permis à H. Sainte-Claire Deville de mettre en évidence la dissociation qu'éprouvent, à très haute température, certains composés exothermiques : l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique ; il a permis à MM. Troost et Hautefeuille (2) de mettre en évidence la formation, à température très élevée, de certains composés endothermiques : l'ozone, l'eau oxygénée, l'oxyde d'argent.

---

(1) H. Saint-Claire Deville, *Leçons sur la dissociation* (*Leçons de la Société Chimique*, t. IV, p. 316).

(2) Troost et Hautefeuille, *Sur les corps composés susceptibles de se produire à une température très supérieure à celle qui détermine leur décomposition complète* (*Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 946; 1877).

Digitized by Google

CHAPITRE V

Les explosions.

§ 1. *Stabilité des états de faux équilibre.*

Prenons, pour fixer les idées, un système maintenu sous une pression normale, uniforme et constante P.

La ligne des équilibres véritables est définie par l'équation

$$\frac{\partial}{\partial x} H(P, \alpha, T) = 0. \tag{168}$$

Admettons que l'on ait, dans tout le champ des valeurs des variables, l'inégalité

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} H(P, \alpha, T) > 0. \tag{171}$$

Nous avons alors le droit d'énoncer les propositions suivantes, qui ont été démontrées au Chapitre III, § 1 :

Lorsque le point figuratif de l'état du système se trouve dans la *région des faux équilibres*, caractérisée par les conditions

$$\gamma(P, \alpha, T) \leqq - \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} \leqq - \gamma(P, \alpha, T), \tag{170}$$

on a forcément

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0.$$

Lorsque le point figuratif se trouve dans la région de combinaison, où l'on a

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma(P, \alpha, T) < 0, \tag{181}$$

Digitized by Google

on a forcément

$$\frac{d\alpha}{dt} > 0.$$

Lorsque le point figuratif se trouve dans la région de dissociation, où l'on a

$$(181^{bis}) \qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) > 0,$$

on a forcément

$$\frac{d\alpha}{dt} < 0.$$

Ces principes nous fournissent immédiatement la démonstration de la proposition suivante :

Si le point figuratif est situé dans la région des faux équilibres, à une distance finie des deux lignes

$$(170^{bis}) \qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0,$$

$$(170^{ter}) \qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) = 0,$$

qui délimitent cette région, l'équilibre du système est indifférent.

Supposons, en effet, que l'on écarte infiniment peu le système de son état initial ; le point figuratif demeurera dans la région des faux équilibres ; on aura donc, après cette perturbation, $\frac{d\alpha}{dt} = 0$, et le système demeurera dans son nouvel état.

Il nous suffit désormais de discuter la stabilité des états d'équilibre dont le point figuratif est sur l'une des lignes (170bis) et (170ter) ; à un tel état d'équilibre, nous donnerons le nom d'*état limite de faux équilibre,* ou de *faux équilibre limite.*

Nous discuterons tout d'abord la *stabilité isothermique des états limites de faux équilibre;* à cet égard, nous pouvons énoncer la proposition suivante ;

Si la température du système troublé est maintenue invariable, tout état de faux équilibre limite est stable ou indifférent.

Digitized by Google

Prenons, par exemple, un état de faux équilibre dont le point figuratif se trouve sur la ligne

$$(170^{ter}) \qquad \frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma(P, \alpha, T) = 0$$

qui sépare la région des faux équilibres de la région de combinaison; soit M_0 (α_0, T_0) ce point figuratif.

Troublons infiniment peu l'état du système, de manière que le point figuratif vienne en M_1 (α_1, T_1); trois cas sont à distinguer :

1° On a

$$\frac{\partial H(P, \alpha_1, T_1)}{\partial \alpha_1} - \gamma(P, \alpha_1, T_1) > 0.$$

Le point M_1 est à l'intérieur de la région des faux équilibres; ou alors $\frac{d\alpha}{dt} = 0$; l'état du système demeure invariable; pour un tel dérangement, l'équilibre du système est indifférent.

2° On a

$$\frac{\partial H(P, \alpha_1, T_1)}{\partial \alpha_1} - \gamma(P, \alpha_1, T_1) = 0.$$

Le point M_1 est sur la courbe (170ter); il représente encore un état de faux équilibre; on a $\frac{d\alpha}{dt} = 0$ et l'équilibre du système est indifférent pour de semblables dérangements.

3° On a

$$\frac{\partial H(P, \alpha_1, T_1)}{\partial \alpha_1} - \gamma(P, \alpha_1, T_1) < 0.$$

Le point M_1 est dans la région de combinaison; on a alors $\frac{d\alpha}{dt} > 0$; comme la température T_1 est maintenue invariable, le point figuratif s'élève sur une parallèle à l'axe $O\alpha$; il se rapproche donc de la ligne (180ter) dont il avait été écarté; l'équilibre est stable.

Des démonstrations analogues s'appliqueraient à un faux équilibre limite représenté par un point de la courbe (170bis).

Si les modifications que le système est susceptible d'éprouver

Digitized by Google

ne sont plus isothermiques, il faut, pour pouvoir discuter la stabilité ou l'instabilité des faux équilibres limites, se donner la loi de variation de la température. Le cas le plus intéressant est celui où l'on suppose le *système maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur* et la modification *adiabatique*.

En général, la quantité de chaleur dQ dégagé dans une modification élémentaire sous pression constante du système est donnée par l'égalité

$$dQ = -(\mathcal{R}_x dx + C dT) \tag{182}$$

$\mathcal{R}_x$ et C ayant les valeurs suivantes, données par les égalités (153),

$$\begin{cases} E\mathcal{R}_x = \dfrac{\partial H}{\partial x} - T\dfrac{\partial^2 H}{\partial x \partial T}, \\ EC = -T\dfrac{\partial^2 H}{\partial T^2}. \end{cases} \tag{183}$$

On sait, en outre, que l'on a

$$C > 0. \tag{184}$$

Une modification adiabatique sera caractérisée par l'égalité

$$C dT + \mathcal{R}_x dx = 0. \tag{185}$$

Supposons le système dans un état initial qui est un état limite de faux équilibre et que représente le point M_0; dérangeons-le infiniment peu, de manière à l'amener en un nouvel état représenté par le point M_1; si le point M_1 est intérieur à la région des faux équilibres, le système dérangé ne peut éprouver aucune nouvelle modification; supposons que le point M_1 ne soit pas intérieur à la région des faux équilibres et demandons-nous si, à partir de l'état représenté par ce point, le système peut éprouver une modification adiabatique.

1er Cas. — Imaginons que le point M_0 soit un point de la ligne définie par l'équation

$$\frac{\partial H(P, x, T)}{\partial x} + \gamma(P, x, T) = 0.$$

Digitized by Google

γ (P, α, T) étant négatif, le point M_0 et le point M_1 seront dans la région où l'on a

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} > 0.$$

Dès lors, à partir du point M_1, le système ne pourra éprouver que des modifications pour lesquelles on ait

$$\alpha' < 0.$$

Mais, en outre, pour qu'une modification adiabatique finie puisse se produire à partir de l'état représenté par le point M_1, il faut que la ligne figurative de cette modification ne pénètre pas à l'intérieur de la région des faux équilibres.

En la région des faux équilibres, on a

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T) < 0,$$

tandis qu'au point M_1 le premier membre de cette inégalité est infiniment petit; donc, pour qu'une modification adiabatique soit possible à partir de l'état représenté par le point M_1, il faut que la quantité

$$\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} + \gamma(P, \alpha, T)$$

ne commence pas par décroître; toute modification adiabatique finie à partir de l'état M_1 sera impossible, si l'on a, au début,

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right)\alpha' + \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} + \frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)\frac{dT}{dt} < 0.$$

Mais l'égalité (185) donne

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\mathcal{R}_x}{C}\alpha',$$

et comme C est positif, l'inégalité précédente peut s'écrire

$$\left[C\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right) - \mathcal{R}_d\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} + \frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)\right]\alpha' < 0.$$

D'ailleurs les modifications où α' serait positif étant déjà

Digitized by Google

reconnues impossibles, il suffit, pour que toute modification adiabatique soit impossible, que cette inégalité ait lieu pour les valeurs négatives de α', c'est à dire que l'on ait

$$(186) \qquad C\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2}+\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right)-\mathcal{R}_\alpha\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T}+\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)>0.$$

Ainsi, *un état de faux équilibre limite en lequel l'égalité*

$$(170^{bis}) \qquad \frac{\partial H(P,\alpha,T)}{\partial \alpha}+\gamma(P,\alpha,T)=0$$

est vérifiée sera un équilibre stable si le système est maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur et si en cet état l'égalité (186) *est vérifiée.*

On démontrerait de même qu'*un état de faux équilibre en lequel l'égalité*

$$(170^{ter}) \qquad \frac{\partial H(P,\alpha,T)}{\partial \alpha}-\gamma(P,\alpha,T)=0$$

est vérifiée, sera un état d'équilibre stable si le système est maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur et si, en cet état, l'inégalité

$$(186^{bis}) \qquad C\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2}-\frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right)-\mathcal{R}_\alpha\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T}-\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)>0$$

est vérifiée.

On peut énoncer les conditions précédentes sous une forme géométrique qui les rend d'une application facile :

A une température T correspond (si $\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2}$ est constamment positif) un seul état de véritable équilibre μ ; la région des faux équilibres relatifs à cette température T s'étend, au-dessous du point μ, jusqu'au point M_0, et au-dessus du point μ, jusqu'au point M_0'.

Au point M_0 traçons un segment de droite ayant pour coefficient angulaire $\frac{d\alpha}{dT}$ la valeur prise, en ce point, par le rapport $-\frac{C}{\mathcal{R}_\alpha}$; prenons la portion ascendante de ce segment ; si cette

Digitized by Google

portion ascendante pénètre dans la région des faux équilibres, le point M_0 représente un équilibre stable pour le système maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur.

Au point M_0', traçons un segment ayant pour coefficient angulaire $\frac{d\alpha}{dT}$ la valeur prise, en ce point, par le rapport $-\frac{C}{\mathcal{R}_\alpha}$; prenons la portion descendante de ce segment; si cette portion descendante pénètre dans la région des faux équilibres, le point M_0' représente un équilibre stable pour le système maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur.

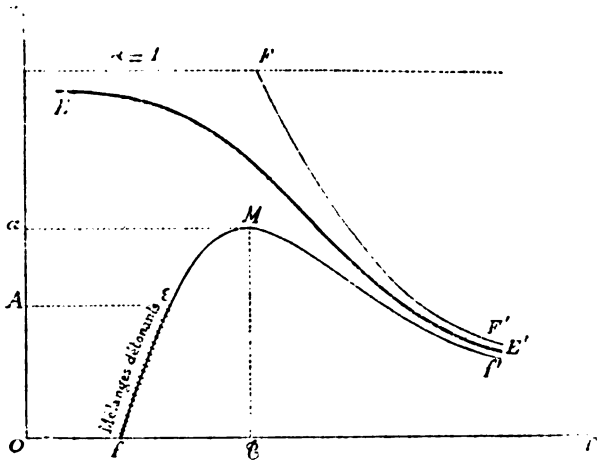


FIG. 11.

Cette règle s'applique sans peine lorsque les lignes ff', FF', qui bornent la région des faux équilibres sont supposées tracées.

Supposons, en premier lieu, qu'il s'agisse d'un *composé exothermique;* la ligne EE' des équilibres véritables, les lignes FF', ff', qui limitent la région des faux équilibres, ont la forme indiquée dans la figure 11; la ligne FF' descend constamment de gauche à droite; la ligne ff' monte d'abord de gauche à droite jusqu'au point M(T, α), puis descend.

$\mathcal{R}_\alpha$ est négatif; la ligne menée par un point du plan et ayant pour coefficient angulaire la valeur prise, en ce point du

Digitized by Google

plan, par la quantité $\frac{d\alpha}{dT} = -\frac{C}{\mathcal{R}_\alpha}$ monte de gauche à droite et a une inclinaison finie.

En tout point de la ligne FF', la partie descendante de cette ligne pénètre assurément dans la région des faux équilibres; les faux équilibres limites représentés par les divers points de la ligne FF' sont assurément stables.

En tout point de la ligne Mf', la partie ascendante de la ligne qui a pour coefficient angulaire $-\frac{C}{\mathcal{R}_\alpha}$ pénètre également dans la région des faux équilibres; les états limites de faux équilibre représentés par les divers points de cette ligne sont stables.

Il en est assurément de même pour les points de la ligne fM qui sont suffisamment voisins du point M; en est-il de même pour tous les points de la ligne fM?

Il peut arriver qu'en tous les points de la ligne fM, le coefficient angulaire de la tangente à cette ligne soit inférieur à $-\frac{C}{\mathcal{R}_\alpha}$; dans ce cas, tous les états limites de faux équilibre seront stables si le système est maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur.

Il peut arriver, au contraire, qu'il existe sur l'arc fM un point ε où la tangente à cet arc ait pour coefficient angulaire $-\frac{C}{\mathcal{R}_\alpha}$; dans ce cas, les états limites de faux équilibre représentés par les divers points de la ligne $f\varepsilon$ seront instables si le système est maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur; tous les autres états limites de faux équilibre seront stables.

Si nous prenons un système en équilibre dans un état représenté par un point de la ligne $f\varepsilon$; si nous l'enfermons dans une enceinte imperméable à la chaleur, et si nous lui faisons subir un dérangement infiniment petit, il pourra subir une modification finie, qui sera forcément une combinaison et qui, forcément, élèvera sa température; le système placé dans l'un

Digitized by Google

des états représentés par les points de l'arc $f\varepsilon$ constituera un *mélange détonant.*

On voit que le mélange des corps capables, par leur combinaison, d'engendrer un composé exothermique, peut fort bien n'être, en aucune circonstance, un mélange détonant. On voit aussi que, lors même qu'un semblable mélange est susceptible de détoner dans certaines circonstances, il deviendra incapable de détoner si la valeur de α dans ce mélange surpasse l'ordonnée A du point ε; un mélange détonant étant donné, on pourra toujours le rendre incapable de détoner en le mélangeant avec une proportion suffisante du produit auquel la détonation donnerait naissance.

Supposons maintenant qu'il s'agisse d'un *composé endothermique.*

La ligne des équilibres véritables EE', les lignes FF', ff', qui limitent la région des faux équilibres, ont la disposition représentée par la figure 12; la ligne FF' monte constamment

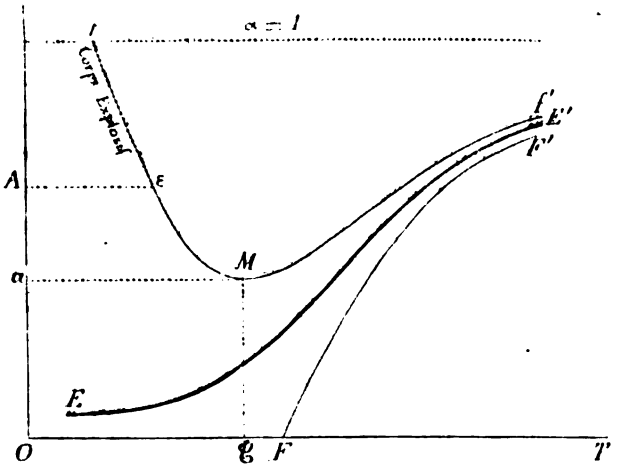


Fig. 12.

de gauche à droite; la ligne ff' descend de gauche à droite jusqu'au point M et remonte ensuite.

Digitized by Google

La quantité $\mathcal{R}_x$ étant constamment positive et finie, la quantité $-\frac{C}{\mathcal{R}_x}$ est négative et finie; dès lors, on obtient sans peine les propositions suivantes :

S'il n'existe sur l'arc fM aucun point où la tangente ait pour coefficient angulaire $-\frac{C}{\mathcal{R}_x}$, tous les états limites de faux équilibre seront stables, pourvu que le système soit maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur.

S'il existe sur l'arc fM un point ε où la tangente à cet arc ait pour coefficient angulaire $-\frac{C}{\mathcal{R}_x}$, les états limites de faux équilibre représentés par les divers points de l'arc $f\varepsilon$ seront instables, si le système est enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur; tous les autres états limites de faux équilibre seront stables dans ces conditions.

Si le système se trouve en équilibre dans un état représenté par un point de la ligne $f\varepsilon$, et s'il est enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur, il suffira de lui imposer un dérangement infiniment petit pour qu'il éprouve une modification finie; cette modification sera nécessairement une dissociation; elle élèvera nécessairement la température du système; on dira alors que l'on a affaire à un *corps explosif*.

On voit qu'un composé endothermique peut fort bien n'être jamais explosif; un composé explosif cessera de l'être si le système renferme une proportion suffisante des corps auxquels sa décomposition donnerait naissance; il n'est explosif, en effet, que si la valeur de α dans le système surpasse l'abscisse A du point ε.

Tout ce que nous venons de dire au sujet d'un système maintenu sous pression constante peut se répéter d'un système maintenu sous volume constant, à la condition de remplacer, dans les raisonnements, les fonctions $H(P, \alpha, T)$, $\gamma(P, \alpha, T)$, $\varphi(P, \alpha, T, \alpha')$ par les fonctions $F(V, \alpha, T)$, $\Gamma(V, \alpha, T)$, $\dot{\psi}(V, \alpha, T, \alpha')$; de substituer à la chaleur de formation sous pression constante $\mathcal{R}_x$ la chaleur de formation sous volume

Digitized by Google

constant r_α; à la capacité calorifique sous pression constante C, la capacité calorifique sous volume constant c.

Quelques faits d'expérience à l'appui de ce qui précède.

Tout d'abord, nous avons vu qu'un état limite de faux équilibre était toujours stable si la température était maintenue constante, tandis qu'il pouvait devenir instable si le système était maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur.

M. R. Pictet (1) a, en effet, reconnu dans ses recherches sur les points de réaction qui correspondent à de très basses températures, que l'on pouvait changer une réaction brusque, se produisant en masse, en une réaction lente et limitée, en enlevant par rayonnement la chaleur dégagée par la réaction.

Certains mélanges, formés par les éléments d'un composé exothermique, peuvent n'être jamais détonants; certains composés endothermiques peuvent n'être jamais explosifs; l'acide sélénhydrique, si bien étudié par M. Ditte et par M. Pélabon, offre un remarquable exemple de ce dernier cas; la ligne ff', qui sépare la région des faux équilibres de la région de dissociation, représente, dans toute son étendue, des états d'équilibre stable; aussi M. Ditte et M. Pélabon ont-ils pu déterminer cette ligne par points, en recherchant l'état d'équilibre final auquel parvient un mélange, riche en acide sélénhydrique, maintenu très longtemps à une température fixe.

Le cyanogène, l'hydrogène arsénié (2) se comportent de même; on peut, sans faire détoner ces corps, qui sont énergiquement endothermiques, élever la température jusqu'à pénétrer dans la région de dissociation; l'hydrogène arsénié se trouve déjà en cette région à la température ordinaire; on ne parvient à faire détoner ces corps qu'en faisant usage de l'extrême élévation de température produite par la compression subite que détermine l'explosion d'une capsule au fulminate de mercure.

---

(1) R. Pictet, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 814; 1892.

(2) M. Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. I, pp. 107 et seqq. Paris, 1883.

Digitized by Google

L'influence que les produits de la réaction exercent pour empêcher les explosions est généralement reconnue.

La forme des lignes ff', FF' dépend de la composition et de la nature du système; la présence d'un excès de l'un des corps composants, incapable de prendre part à la réaction, la présence d'un corps inerte déplacent et déforment ces lignes; ces présences modifient également la valeur du rapport $\frac{\mathcal{R}_a}{C}$; leur influence porte surtout sur la valeur de C qui s'en trouve augmentée notablement; on conçoit donc sans peine que l'introduction de tels corps dans le système puisse avoir pour effet de faire disparaître le point ε et de rendre non détonant un mélange qui était auparavant détonant, non explosif un composé qui était explosif.

En voici quelques exemples (1):

3 vol, du gaz tonnant formé par 1 vol. d'oxygène et 2 vol. d'hydrogène cessent de s'enflammer lorsqu'ils sont mélangés avec 27 vol. d'oxygène ou avec 24 vol. d'hydrogène; 18 vol. d'azote, 12 vol. d'oxyde de carbone, 9 vol. d'acide carbonique, 6 vol. de gaz ammoniac, ou d'acide chlorhydrique, ou d'acide sulfureux empêchent également l'inflammation du mélange.

3 vol. du gaz tonnant formé par 1 vol. d'oxygène et 2 vol. d'oxyde de carbone cessent de s'enflammer lorsqu'ils sont mélangés avec 10 vol, d'oxyde de carbone, ou avec 29 vol. d'oxygène.

On peut nommer *mélange limite* un mélange pour lequel l'ordonnée A du point ε est égale à 0, s'il s'agit d'un mélange tonnant susceptible de fournir un composé exothermique, et à 1, s'il s'agit d'un composé endothermique susceptible de se dissocier.

Dans un mélange gazeux d'oxygène et d'hydrogène dont la composition est voisine de la limite, et que l'on essaye d'enflammer au moyen d'étincelles électriques, se produisent

(1) M. Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. II, p. 161.

Digitized by Google

de petites flammes disséminées, qui voltigent ou s'éteignent, selon que les faibles variations de composition du mélange, imparfaitement homogène, assurent la combustion ou la rendent impossible (1).

§ 2. *Accélération des réactions.*

Nous allons maintenant, par une autre voie, pénétrer plus avant dans l'étude des réactions explosives.

Nous admettrons les deux hypothèses exprimées par les égalités

$$g(P, \alpha, T, \alpha') = \gamma(P, \alpha, T), \tag{177}$$

$$\varphi(P, \alpha, T, \alpha') = \Phi(P, \alpha, T)\,\alpha'. \tag{178}$$

Dans la région de combinaison, la vitesse de la réaction est donnée par l'égalité

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T)}{\Phi(P, \alpha, T)}. \tag{179}$$

On a d'ailleurs $\frac{d\alpha}{dt} > 0$.

Dans la région de dissociation, la vitesse de réaction est donnée par l'égalité

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) + \gamma(P, \alpha, T)}{\Phi(P, \alpha, T)}. \tag{179 bis}$$

On a d'ailleurs $\frac{d\alpha}{dt} < 0$.

Les deux égalités (179) et (179 bis) peuvent se réunir en une seule :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T)\frac{\alpha'}{|\alpha'|}}{\Phi(P, \alpha, T)}. \tag{179 ter}$$

Enfin, dans la région des faux équilibres, où l'on a

$$\gamma(P, \alpha, T) \leqq -\frac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} \leqq -\gamma(P, \alpha, T), \tag{170}$$

(1) Schlœsing et Demondésir, *apud* H. Sainte-Claire Deville, *Leçons sur la dissociation*, p. 46, et Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. II, p. 16.

Digitized by Google

on a

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0.$$

Évaluons maintenant l'*accélération de la réaction*.

La pression étant maintenue constante, l'égalité (179bis) donne

$$(187)\quad \frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{1}{\Phi}\left[\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\frac{d\alpha}{dt} + \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\frac{dT}{dt}\right] - \frac{\frac{\partial H}{\partial \alpha} - \gamma\frac{\alpha'}{|\alpha'|}}{\Phi^2}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}\frac{d\alpha}{dt} + \frac{\partial \Phi}{\partial T}\frac{dT}{dt}\right).$$

Dans le cas particulier où le point figuratif est infiniment voisin de l'une des deux lignes ff', FF' qui limitent la région des faux équilibres, $\left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} - \gamma\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)$ est infiniment petit et l'égalité précédente se réduit à

$$(188)\quad \frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{1}{\Phi}\left[\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\frac{d\alpha}{dt} + \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\frac{dT}{dt}\right].$$

Les formules (187) et (188) montrent que l'accélération de la réaction dépend de la loi selon laquelle la température varie avec le temps; nous traiterons deux cas extrêmes :

1° *La température du système est maintenue constante;* dans ce cas, les termes en $\frac{dT}{dt}$ disparaissent au second membre des équations (187) et (188); cette dernière, en particulier, se réduit à

$$(189)\quad \frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{1}{\Phi}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\frac{d\alpha}{dt}.$$

Supposons que le point figuratif de l'état considéré soit dans la région de combinaison; $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ est positif; au contraire, la quantité

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T)\frac{\alpha'}{|\alpha'|} = \frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T)$$

est assurément négative.

Digitized by Google

Prenons, sur la ligne qui limite la région des faux équilibres, un point infiniment voisin du précédent, ayant la même abscisse T; soit α_0 son ordonnée; $(\alpha - \alpha_0)$ sera négatif; or, nous aurons

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_0} H(P, \alpha_0, T) = \frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) + \frac{\partial^2 H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha^2} (\alpha_0 - \alpha),$$

$$\gamma(P, \alpha_0, T) = \gamma(P, \alpha, T) + \frac{\partial \gamma(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} (\alpha_0 - \alpha).$$

D'ailleurs,

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_0} H(P, \alpha_0, T) - \gamma(P, \alpha_0, T) = 0.$$

Nous avons donc

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} H(P, \alpha, T) - \gamma(P, \alpha, T) = \left[\frac{\partial^2 H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma(P, \alpha, T)}{\partial \alpha}\right](\alpha - \alpha_0).$$

Le premier membre est négatif; $(\alpha - \alpha_0)$ est négatif; nous pouvons donc écrire l'inégalité

$$\frac{\partial^2 H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} > 0.$$

Comme Φ est essentiellement négatif, l'égalité (189) nous donne l'égalité

$$\frac{d^2 \alpha}{dt^2} < 0.$$

En supposant le point figuratif de l'état du système situé dans la région de dissociation, au voisinage de la région des faux équilibres, on obtiendrait de même l'inégalité

$$\frac{d^2 \alpha}{dt^2} > 0.$$

Si l'état initial du système est très voisin d'un état limite de faux équilibre, et si la température du système est maintenue invariable, la valeur absolue de la vitesse de la transformation dont le système est le siège diminue lorsque le temps va croissant.

Il peut n'en plus être de même lorsque l'état du système est notablement éloigné de la région des faux équilibres, mais

Digitized by Google

nous ne discuterons pas plus longuement ce premier cas; le résultat que nous venons d'obtenir s'accorde avec la stabilité des états limites de faux équilibre lorsque la température du système est maintenue invariable.

2° *Le système est maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur.*

Nous avons, en vertu de l'égalité (185),

$$C\frac{dT}{dt} + \mathcal{R}_x \frac{dx}{dt} = 0.$$

L'égalité (187) devient

$$(190)\quad \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{1}{\Phi C}\left[C\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial x}\frac{x'}{|x'|}\right) - \mathcal{R}_x\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T}\frac{x'}{|x'|}\right)\right]\frac{dx}{dt} - \frac{\dfrac{\partial H}{\partial x} - \gamma\dfrac{x'}{|x'|}}{\Phi^2 C}\left(C\frac{\partial \Phi}{\partial x} - \mathcal{R}_x\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)\frac{dx}{dt}.$$

L'égalité (188) devient

$$(194)\quad \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{1}{\Phi C}\left[\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial x}\frac{x'}{|x'|}\right) - \mathcal{R}_x\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T}\frac{x'}{|x'|}\right)\right]\frac{dx}{dt}.$$

Discutons, en particulier, cette dernière égalité.

Supposons le point figuratif dans la *région de combinaison*, au voisinage de la région des faux équilibres; $x' = \dfrac{dx}{dt}$ est positif; il en est de même de C; Φ est négatif; $\dfrac{d^2x}{dt^2}$ a le signe de

$$-\left[C\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial x}\right) - \mathcal{R}_x\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)\right].$$

Supposons, au contraire, le point figuratif dans la *région de dissociation*, au voisinage de la région des faux équilibres; $x' = \dfrac{dx}{dt}$ est négatif; il en est de même de Φ; C est positif; $\dfrac{d^2x}{dt^2}$ a le signe de

$$C\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} + \frac{\partial \gamma}{\partial x}\right) - \mathcal{R}_x\left(\frac{\partial^2 H}{\partial x \partial T} + \frac{\partial \gamma}{\partial T}\right).$$

Digitized by Google

Si l'on compare ces résultats à ceux que nous avons obtenus au paragraphe précédent, on obtient la proposition suivante :

Un système, enfermé dans une enveloppe imperméable à la chaleur, est dans un état voisin d'un faux équilibre limite; la valeur absolue de la vitesse de la modification dont le système est le siège est une fonction croissante ou décroissante du temps, selon que le faux équilibre limite au voisinage duquel se trouve le système est instable ou stable dans les conditions considérées.

Convenons désormais de nommer *explosion* une réaction dont la vitesse croît en valeur absolue avec le temps lorsque le système est maintenu dans une enveloppe imperméable à la chaleur; *réaction modérée*, une réaction dont la vitesse, dans les mêmes conditions, décroît en valeur absolue lorsque le temps croît; nous pourrons énoncer comme suit le théorème précédent :

Au voisinage d'un faux équilibre limite stable, le système est le siège d'une réaction modérée; au voisinage d'un faux équilibre limite instable, le système est le siège d'une explosion.

Quelle sorte de modification se produit-il dans un système dont l'état est loin d'être un état de faux équilibre? Pour répondre à cette question, nous nous appuierons sur deux inégalités fondamentales.

Reprenons l'expression de la vitesse de réaction, donnée par l'égalité

$$(179^{bis}) \qquad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\dfrac{\partial H(P, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \gamma(P, \alpha, T)\dfrac{\alpha'}{|\alpha'|}}{\Phi(P, \alpha, T)}.$$

Supposons que, conservant la même température T et la même pression P, nous fassions varier α; comment variera $\frac{d\alpha}{dt}$?

Nous admettrons l'HYPOTHÈSE suivante :

Si l'on introduit, dans un système où une réaction se produit, une certaine quantité des produits de la réaction,

Digitized by Google

on ralentit cette réaction, c'est-à-dire que *l'on diminue la valeur absolue de la vitesse de réaction.*

Pour appliquer cette hypothèse, distinguons deux cas :

1° La réaction est une combinaison; elle a pour effet de faire croître α; introduire dans le système une certaine quantité des produits de la réaction revient à faire croître α; donc, en faisant croître α, on doit diminuer la valeur absolue de $\frac{d\alpha}{dt}$ et, comme cette dernière quantité est positive, à diminuer $\frac{d\alpha}{dt}$; on a donc, dans ce cas,

$$\frac{\partial}{\partial \alpha}\frac{d\alpha}{dt} < 0.$$

2° La réaction est une dissociation; elle a pour effet de faire décroître α; introduire dans le système une certaine quantité des produits de la réaction revient à faire décroître α; cette opération doit diminuer la valeur absolue de $\frac{d\alpha}{dt}$ ou, puisque $\frac{d\alpha}{dt}$ est négatif, augmenter la valeur de $\frac{d\alpha}{dt}$; on a donc encore, dans ce cas,

$$\frac{\partial}{\partial \alpha}\frac{d\alpha}{dt} < 0.$$

Cette inégalité a lieu dans tous les cas. Moyennant l'égalité (179ter), elle peut s'écrire :

$$\text{(A)} \qquad \frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} - \gamma\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}}{\Phi^2} < 0.$$

Cette inégalité (A) est la première des inégalités auxiliaires que nous voulions établir.

La seconde repose sur l'HYPOTHÈSE suivante :

Une réaction accompagnée d'une absorption de chaleur est toujours accélérée si l'on élève la température sans changer la composition du système ni la pression qu'il supporte; en d'autres termes, un accroissement de température augmente la *valeur absolue* de la vitesse de réaction.

Digitized by Google

Pour appliquer cette hypothèse, distinguons deux cas :

1° *Cas d'une combinaison endothermique.* — Dans la région de combinaison, la valeur absolue de la vitesse $\frac{d\alpha}{dt}$ doit être d'autant plus grande que la température T est plus élevée; d'ailleurs, dans cette région, $\frac{d\alpha}{dt}$ est positif; on doit donc avoir

$$\frac{\partial}{\partial T}\frac{d\alpha}{dt} > 0.$$

En se reportant à l'expression (179er) de $\frac{d\alpha}{dt}$, on voit que, *pour une combinaison endothermique, on a, en tout point de la région de combinaison,*

$$\text{(B)} \qquad \frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial\alpha\partial T} - \frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)\Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial\alpha} - \gamma\right)\frac{\partial\Phi}{\partial T}}{\Phi^2} > 0.$$

2° *Cas d'une combinaison exothermique.* — Dans la région de dissociation, la valeur absolue de la vitesse $\frac{d\alpha}{dt}$ doit être d'autant plus grande que la température T est plus élevée; d'ailleurs, dans cette région, $\frac{d\alpha}{dt}$ est négatif; on doit donc avoir

$$\frac{\partial}{\partial T}\frac{d\alpha}{dt} < 0.$$

En se reportant à l'expression (179er) de $\frac{d\alpha}{dt}$, on voit que, *pour une combinaison exothermique, on a, en tout point de la région de dissociation,*

$$\text{(B')} \qquad \frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial\alpha\partial T} + \frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)\Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial\alpha} + \gamma\right)\frac{\partial\Phi}{\partial T}}{\Phi^2} < 0.$$

On voit sans peine que l'on ne pourrait, sans contradiction avec ce qui précède, faire une hypothèse analogue au sujet des réactions qui dégagent de la chaleur; celle-ci, en effet, qu'il s'agisse de combinaisons ou de décompositions, se produisent

Digitized by Google

dans une région séparée de la région des faux équilibres par la ligne que nous avons constamment nommée fMf'. Une parallèle à l'axe OT peut rencontrer cette ligne en deux points; donc, pour un même système de valeurs de P et de α et pour deux valeurs différentes de la température T, on peut avoir $\frac{d\alpha}{dt} = 0$; $\frac{\partial}{\partial T}\frac{d\alpha}{dt}$ ne peut, dès lors, avoir un signe constant.

Faisons, dans l'égalité (187), $\frac{dT}{dt} = 0$ ou, en d'autres termes, supposons que la température du système soit maintenue invariable. Nous trouvons

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} - \gamma\frac{\alpha'}{|\alpha'|}\right)\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}}{\Phi^2}\frac{d\alpha}{dt}.$$

D'après l'inégalité (A), $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ est de signe contraire à $\frac{d\alpha}{dt}$. Donc, *en un système dont la température est maintenue constante, on ne peut jamais observer que des réactions modérées.*

M. Pictet (1), en étudiant les réactions qui commencent à se produire à de très basses températures, avait déjà remarqué qu'une réaction, accélérée lorsqu'on laisse le système s'échauffer, se transforme en une réaction modérée et limitée si on laisse se perdre la chaleur dégagée par la réaction, de manière que la température du système varie peu. Plus récemment, MM. Armand Gautier et H. Hélier (2) ont montré que le mélange de un volume d'oxygène et de deux volumes d'hydrogène, explosif, d'après MM. Mallard et Le Châtelier, dès la température de 550°, pouvait être chauffé jusqu'à 840° en présentant seulement une combinaison modérée, pourvu que la température du mélange soit maintenue à peu près invariable; aux températures supérieures à 840°, la combinaison est trop rapide pour que le dispositif employé par MM. Armand Gautier et H. Hélier suffise

(1) Pictet, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 814; 1892.

(2) A. Gautier et H. Hélier, *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 566; 9 mars 1896. — La théorie des explosions, exposée dans le présent travail, a été communiquée à la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux le 19 mars 1896.

Digitized by Google

à assurer la constance de la température et des explosions se produisent.

Prenons maintenant un système enfermé dans une enveloppe imperméable à la chaleur.

Considérons le cas d'une *combinaison endothermique* et supposons que le point figuratif soit situé dans la région de combinaison; $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ est alors positif, et, en vertu de l'égalité (190), on a

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right)\Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} - \gamma\right)\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}}{\Phi^2} - \frac{\mathcal{R}_\alpha}{C}\,\frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)\Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} - \gamma\right)\frac{\partial \Phi}{\partial T}}{\Phi^2}\right]\frac{d\alpha}{dt}.$$

$\mathcal{R}_\alpha$ est, ici, une quantité positive; C est une quantité essentiellement positive; dès lors, en vertu des inégalités (A) et (B), $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ est de signe contraire à $\frac{d\alpha}{dt}$, en sorte que la combinaison est modérée.

Considérons, de même, le cas d'une *combinaison exothermique* et supposons que le point figuratif soit situé dans la région de dissociation; $\alpha' = \frac{d\alpha}{dt}$ est alors négatif et, en vertu de l'égalité (190), on a

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha^2} + \frac{\partial \gamma}{\partial \alpha}\right)\Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} + \gamma\right)\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha}}{\Phi^2} - \frac{\mathcal{R}_\alpha}{C}\,\frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \alpha \partial T} + \frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)\Phi - \left(\frac{\partial H}{\partial \alpha} + \gamma\right)\frac{\partial \Phi}{\partial T}}{\Phi^2}\right]\frac{d\alpha}{dt}.$$

$\mathcal{R}_\alpha$ est, ici, une quantité négative; C est une quantité essentiellement positive; dès lors, en vertu des inégalités (A) et (B'), $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ est de signe contraire à $\frac{d\alpha}{dt}$, en sorte que la dissociation est modérée.

Digitized by Google

Ainsi, *dans une enceinte imperméable à la chaleur, la formation d'une combinaison endothermique ou la dissociation d'une combinaison exothermique sont toujours des réactions modérées; en d'autres termes, toute réaction qui absorbe de la chaleur est une réaction modérée.*

Comment se comporte, dans une enceinte imperméable à la chaleur, la dissociation d'une combinaison endothermique ou la formation d'une combinaison exothermique? Nous ne pourrons répondre à cette question que si le point désigné par ε existe réellement sur la ligne ff'.

1° *Cas d'un composé exothermique* (*fig.* 13).

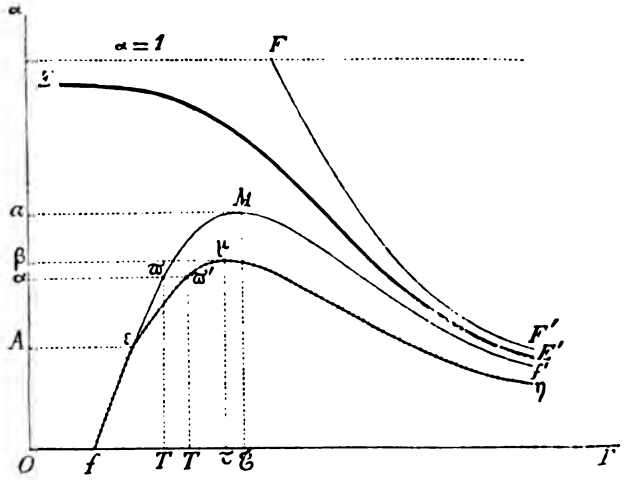


FIG. 13.

Dans la région de combinaison, $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ est positif pour les points infiniment voisins de la ligne $f\varepsilon$ et négatif pour les points infiniment voisins de la ligne $\varepsilon M f'$. Pour les points infiniment voisins de ε, $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ est un infiniment petit d'ordre supérieur. Le point ε est donc le point de départ d'une ligne $\varepsilon\eta$, définie en égalant à 0 le second membre de l'égalité (190), après y avoir remplacé $\frac{d\alpha}{dt}$ par sa valeur (185). Cette ligne $\varepsilon\eta$ partage la

Digitized by Google

région de combinaison en deux sous-régions ; l'une, située au-dessus de $\varepsilon\eta_1$, où $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ est négatif, c'est la *région de combinaison modérée;* l'autre, située au-dessous de $\varepsilon\eta_1$, où $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ est positif, c'est la *région de combinaison explosive.*

Supposons que la ligne $\varepsilon\eta$ monte d'abord de gauche à droite du point ε au point μ, puis descende à partir du point μ; c'est une disposition qui, dans la plupart des cas, semble s'accorder avec les faits d'expérience ; soit β l'ordonnée du point μ.

Prenons un système de composition α et élevons-en graduellement la température.

Si α est inférieur à l'ordonnée A du point ε, le système, d'abord en équilibre, est, à partir d'une certaine température, le siège d'une combinaison explosive.

Si α est compris entre A et β, menons la ligne $\alpha\varpi\varpi'$ (*fig.* 13).

Soient T, T' les abscisses des points ϖ, ϖ'; pris au-dessous de la température T, le système est en équilibre ; pris entre les températures T, T', il éprouve une combinaison modérée ; à une température supérieure à T', il est le siège d'une explosion.

Si α est compris entre β et l'ordonnée a du point M, le système, d'abord en équilibre, éprouve, à partir d'une certaine température, une combinaison modérée.

Si enfin α est supérieur à a, le système n'est plus susceptible de combinaison.

2° *Cas d'un composé endothermique* (*fig.* 14).

Du point ε part une ligne $\varepsilon\eta$ en tout point de laquelle on a, pour un système maintenu dans une enceinte imperméable à la chaleur, $\frac{d^2x}{dt^2} = 0$. Cette ligne partage en deux sous-régions la région de décomposition : au-dessus de la ligne $\varepsilon\eta$ on a $\frac{dx^2}{dt^2} < 0$, et la décomposition du corps est explosive ; au-dessous de la ligne $\varepsilon\eta$ on a $\frac{d^2\alpha}{dt^2} > 0$, et la décomposition du corps est modérée.

Les faits d'expérience connus jusqu'ici semblent s'expliquer d'une manière satisfaisante si l'on admet que la ligne $\varepsilon\eta$ a, en

Digitized by Google

général, la forme qui lui est attribuée en la figure 14; cette ligne descendrait de gauche à droite jusqu'au point μ et remonterait ensuite.

Soit β l'ordonnée du point u.

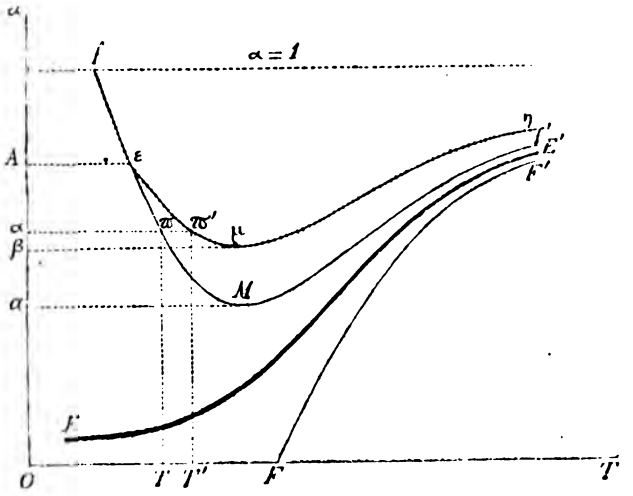


FIG. 14.

Un système enfermé dans une enveloppe imperméable à la chaleur et correspondant à une valeur de α supérieure à l'ordonnée A du point ε, serait en équilibre au-dessous d'une certaine température; au-dessus de cette température, il serait le siège d'une décomposition explosive.

Si la composition α du système est comprise entre A et β, le système serait en équilibre au-dessous d'une certaine température T; entre la température T et la température T', il s'y produirait une décomposition modérée; aux températures supérieures à T', la décomposition modérée se changerait en explosion.

Si la composition α du système est comprise entre β et a, le système, en équilibre au-dessous d'une certaine température, éprouvera, au-dessus de cette température, une décomposition modérée.

Digitized by Google

Enfin, si la valeur de α est inférieure à a, le système ne peut plus éprouver aucune décomposition.

Qu'arrive-t-il lorsque la ligne ff' ne porte plus un point tel que ε, ou, en d'autres termes, lorsque les états limites de faux équilibres sont tous stables?

1° *Cas d'un composé exothermique.*

Examinons seulement les propriétés que présente un système enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur lorsque le point figuratif est dans la région de combinaison.

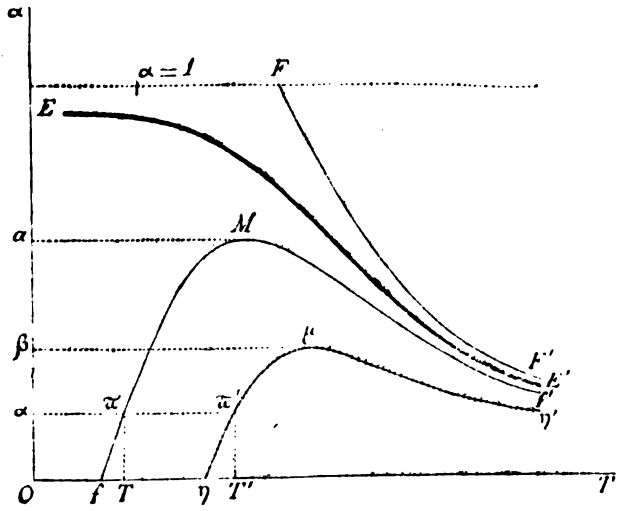


FIG. 15.

Si le point figuratif est assez voisin de la ligne ff', on a assurément $\frac{d^2\alpha}{dt^2} < 0$ et le système est le siège d'une combinaison modérée. Il peut arriver que, dans cette région de combinaison, on puisse tracer une ligne définie par l'équation $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$. Au-dessus de cette ligne $\eta\eta'$ (*fig.* 15), on a $\frac{d^2\alpha}{dt^2} < 0$ et la combinaison est modérée; au-dessous de cette ligne, on a $\frac{d^2\alpha}{dt^2} > 0$ et la combinaison est explosive.

Soit β l'ordonnée du point le plus élevé μ de la ligne $\eta\eta'$.

Digitized by Google

Prenons un mélange dont la richesse x soit inférieure à β; la ligne qui a pour ordonnée constante α coupe la ligne ff' en ϖ et la ligne $\eta\eta'$ en ϖ'; soient T, T', les abscisses des points ϖ, ϖ'; au-dessous de la température T, le système est en équilibre; porté, dans une enveloppe imperméable à la chaleur, à une température comprise entre T et T', il est le siège d'une combinaison modérée; porté à une température supérieure à T', il devient explosif.

Ces propriétés paraissent être celles d'un mélange d'oxygène et de formène; MM. Mallard et Le Chatelier (1) ont fixé à 650° C. environ la température où l'oxygène et le formène entrent en combinaison modérée; la réaction ne s'accélère qu'à une température beaucoup plus élevée; de là, la possibilité d'employer sans danger, en présence de mélanges grisouteux, des explosifs (2) qui développent une température supérieure au point de réaction du mélange, mais inférieure à la température qui détermine la combinaison explosive.

Aucun mélange gazeux ne présente ces particularités au même degré que le mélange d'oxygène et de formène; le mélange d'oxygène et d'hydrogène offre, aux observations superficielles, le cas auquel correspond la figure 11; il semble qu'aussitôt que le point de réaction est atteint, les gaz se combinent avec explosion. En réalité, le mélange d'oxygène et d'hydrogène se comporte comme le mélange de formène et d'oxygène (3); dès la température de 180°, l'oxygène et l'hydrogène entrent en combinaison modérée; la combinaison ne devient explosive, dans une enceinte imperméable à la chaleur, qu'aux températures voisines de 550°. D'ailleurs, on sait depuis

(1) Mallard et Le Chatelier, *Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs* (*Annales des Mines*, 8e série, t. IV, p. 291; 1883).

(2) Commission des substances explosives: sous-commission spéciale (E. Mallard, rapporteur). *Rapport sur l'étude des questions relatives à l'emploi des substances explosives en présence du grisou* (*Annales des Mines*, 8e série, t. XIV, p. 197; 1888).

(3) Armand Gautier et H. Hélier, *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 563; 1896.

Digitized by Google

longtemps (1) que les mélanges d'hydrogène et d'oxygène, de formène et d'oxygène, de sulfure de carbone et d'oxygène, d'oxyde de carbone et d'oxygène, de chlore et d'hydrogène, aux températures comprises entre 350° et 500°, s'unissent lentement et sans explosion; ce sont donc là autant de mélanges pour lesquels le point ε n'existe pas; l'existence de ce point sur la ligne ff' relative à une combinaison exothermique, est sans doute fort rare; on n'en peut citer, avec certitude, aucun exemple.

Il pourrait se faire que la ligne $\eta\eta'$ n'existe pas et que, dans toute l'étendue de la région de combinaison, $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ soit négatif; le système ne subirait alors, en aucun cas, de combinaison explosive, mais seulement une combinaison modérée.

2° *Cas d'un composé endothermique.*

Examinons seulement les phénomènes qui peuvent se produire lorsque le point figuratif est dans la région de décomposition.

Si le point figuratif est assez voisin de la ligne ff', on a assurément $\frac{d^2\alpha}{dt^2} > 0$ et le système est le siège d'une décomposition modérée; il peut arriver que, dans cette région de décomposition, il existe une ligne $\eta\eta'$ (*fig.* 16) définie par l'égalité $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$; au-dessous d'une telle ligne, on a $\frac{d^2\alpha}{dt^2} > 0$ et la décomposition du système, au sein d'une enveloppe imperméable à la chaleur, est une décomposition modérée; au-dessous d'une telle ligne, on a $\frac{d^2\alpha}{dt^2} < 0$ et la décomposition du système est explosive.

Soit β l'ordonnée du point le plus bas μ de la courbe $\eta\eta'$.

Prenons un mélange renfermant le corps composé en proportion α supérieure à β; la ligne qui a pour ordonnée

(1) Armand Gautier, *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, t. XIII, p. 1; 1869. — M. J.-H. Van t'Hoff et M. V. Meyer ont confirmé, postérieurement, ces observations.

Digitized by Google

constante α coupe la ligne fMf', au point ϖ, d'abscisse T, et la ligne $\eta\mu\eta'$ au point ϖ', d'abscisse T'.

Au-dessous de la température T, le système est en équilibre; porté, dans une enceinte imperméable à la chaleur, à une température comprise entre T et T', il éprouve une dissociation modérée; porté à une température supérieure à T', il se décompose avec explosion.

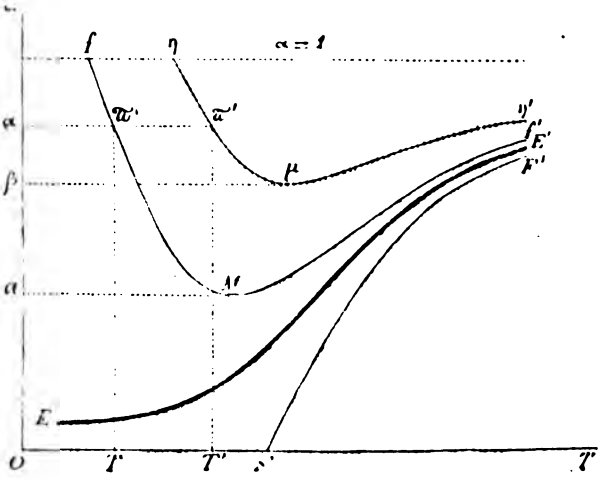


FIG. 16.

La période de décomposition modérée, précédant la décomposition explosive, n'existait pas pour un composé endothermique pris à l'état de pureté et présentant un point ε et, par conséquent, des faux équilibres limites instables; un tel composé était en équilibre au-dessous d'une certaine température; au-dessus de cette température, il se décomposait brusquement; c'est ainsi que l'acide hyperruthénique liquide, en équilibre au-dessous de 107°, se décomposait brusquement à cette température en bioxyde de ruthénium et oxygène; mais de semblables composés sont rares; pour la plupart des composés endothermiques, la température T de décomposition explosive est pré-

Digitized by Google

cédée d'une température T' à partir de laquelle se produit une décomposition modérée. « Au-dessous de la température à laquelle elles deviennent explosives, et pendant un intervalle de température plus ou moins étendu, toutes les décompositions exothermiques doivent se produire d'une manière progressive (1). » « Certaines matières explosives se décomposent parfois spontanément avec une grande lenteur, dès la température ordinaire, et ne produisent de détonations que si la température vient à être élevée par intention ou par accident(2). »

Il peut arriver qu'il n'existe, dans le domaine de décomposition, aucune ligne telle que $\eta\eta'$; le système, enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur, peut éprouver une décomposition modérée; mais il ne peut éprouver de décomposition explosive; c'est le cas que nous présente l'acide sélénhydrique.

Un système maintenu sous pression constante peut, selon la valeur de cette pression, appartenir à l'une ou à l'autre des deux catégories que nous venons de définir; ainsi, au sein de l'oxygène ozonisé, sous la pression ordinaire, l'ozone subit la décomposition modérée; mais, à aucune température, cette décomposition ne devient explosive; lorsque, au contraire, l'oxygène ozonisé est fortement comprimé, l'ozone peut s'y décomposer avec explosion (3).

C'est sans doute par une action analogue de la pression que l'on doit expliquer les propriétés de l'hydrogène arsénié, composé endothermique qui se détruit lentement à la température ordinaire et qui, sous la pression atmosphérique, ne devient détonant à aucune température, pas même celle que développe l'étincelle électrique; cependant l'explosion d'une capsule de fulminate de mercure provoque la décomposition

(1) Berthelot, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, t. II, p. 66.

(2) Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. II, p. 71.

(3) P. Hautefeuille et J. Chappuis, *Comptes rendus*, t. XCI, p. 522; 1880.

Digitized by Google

explosive de l'hydrogène arsénié (1); cette explosion ne produit pas seulement une élévation de température qui ne suffirait pas à déterminer la détonation de l'hydrogène arsénié; elle produit une pression considérable qui fait apparaître la ligne $\eta\eta'$.

§ 3. *L'onde explosive.*

Dans ce qui précède, nous avons discuté un cas idéalement simplifié; nous avons supposé qu'à chaque instant t le système étudié avait en tout point la même température; que la pression avait en tout point la même valeur; que la force vive du système éprouvait des variations négligeables. Ces hypothèses sont, en général, loin d'être réalisées, même d'une manière approximative, lorsqu'il s'agit de réactions très rapides et très violentes comme sont les explosions.

Pour aborder avec plus de rigueur les phénomènes explosifs, il faut diviser le système étudié en éléments de volume, tenir compte des différences de pression sur les différentes faces de cet élément, des forces d'inertie, des actions de viscosité qui résultent de son mouvement, et appliquer seulement aux modifications qui se produisent à l'intérieur de chaque élément de volume des considérations analogues à celles qui précèdent.

Nous allons donner un exemple de cette méthode.

Nous considérerons un système formé de fluides mélangés, de gaz par exemple; nous nous supposerons placés dans des conditions telles que l'on n'ait pas à tenir compte de la diffusion; les divers fluides mélangés posséderont un mouvement d'ensemble; pour définir ce mouvement, il suffit de connaître, en fonctions de x, y, z, t, les composantes u, v, w de la vitesse commune des divers gaz au point (x, y, z) à l'instant t.

Soient P et ω la pression et le volume spécifique du mélange gazeux au point (x, y, z) à l'instant t; négligeons la viscosité et le frottement relatifs aux déplacements sans changement de

(1) Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 114.

Digitized by Google

densité et d'état des divers éléments gazeux; nous pourrons écrire pour chaque point et chaque instant les équations d'Euler :

$$\begin{aligned}
\omega\frac{\partial P}{\partial x}+u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}+w\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial u}{\partial t}&=0,\\
\omega\frac{\partial P}{\partial y}+u\frac{\partial v}{\partial x}+v\frac{\partial v}{\partial y}+w\frac{\partial v}{\partial z}+\frac{\partial v}{\partial t}&=0,\\
\omega\frac{\partial P}{\partial z}+u\frac{\partial w}{\partial x}+v\frac{\partial w}{\partial y}+w\frac{\partial w}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial t}&=0,\\
\omega\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)-\left(u\frac{\partial \omega}{\partial x}+v\frac{\partial \omega}{\partial y}+w\frac{\partial \omega}{\partial z}+\frac{\partial \omega}{\partial t}\right)&=0.
\end{aligned}$$

Par la méthode très générale due à Hugoniot (1), on pourra, même sans supposer très petit le mouvement étudié, déterminer la vitesse de propagation de ce mouvement dans un fluide primitivement au repos, *à la condition que la pression* P *soit liée au volume spécifique* ω, *dans toute l'étendue du fluide étudié, par* UNE MÊME RELATION ANALYTIQUE :

$$P = f(\omega). \tag{192}$$

Dans ce cas, la surface qui sépare la partie du fluide qui est en repos de la partie qui est en mouvement, se propage avec une vitesse qui a pour valeur absolue

$$\mathfrak{V} = \sqrt{-\omega^2\frac{df(\omega)}{d\omega}}. \tag{193}$$

Comment connaîtrons-nous, dans le cas actuel, la liaison entre P et ω?

Nous supposons chaque élément de volume du système dans un état que définissent sa température T et deux variables normales, savoir : le volume spécifique ω et la composition α; si dm est la masse de cet élément, son potentiel thermodynamique interne sera de la forme $\mathcal{F}(\omega, \alpha, T)dm$.

---

(1) Hugoniot, *Mémoire sur la propagation du mouvement dans un fluide indéfini* (*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. III, p. 477, et t. IV, p. 153). — Voir aussi P. Duhem, *Hydrodynamique, élasticité, acoustique*, t. I, pp. 188-205.

Digitized by Google

Nous admettrons que, seule, la variable α corresponde à une viscosité et à un frottement différents de 0; dès lors, nous aurons en premier lieu, dans toute l'étendue du fluide, en vertu de l'égalité (158),

$$\frac{\partial \mathcal{F}(\omega, \alpha, T)}{\partial \omega} + P = 0. \tag{194}$$

Mais cette relation contient, outre les deux variables P et ω, deux autres variables α et T; il faut donc obtenir deux nouvelles relations entre les quatre mêmes variables, afin de pouvoir éliminer α et T entre ces deux relations et l'égalité (194).

Une première relation nous est donnée par la loi qui régit les variations de α; cette loi se réduit à

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0 \tag{195}$$

aux points où le système est à l'état de faux équilibre et, en vertu de l'équation (173), à

$$\frac{\partial \mathcal{F}(\omega, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \psi(\omega, \alpha, T, \alpha') = G(\omega, \alpha, T, \alpha') \frac{\alpha'}{|\alpha'|} = 0 \tag{196}$$

aux points où le système n'est pas à l'état de faux équilibre.

Une seconde relation s'obtiendra au moyen d'une hypothèse faite sur les échanges de chaleur entre l'élément considéré et les éléments voisins; la quantité de chaleur dégagée dans l'élément de masse dm, pendant le temps dt, a pour valeur

$$dQ = -\left(r_\omega \frac{d\omega}{dt} + r_\alpha \frac{d\alpha}{dt} + c\frac{dT}{dt}\right) dm\,dt,$$

r_ω, r_α, c ayant pour valeurs, en vertu des égalités (165),

$$\left\{\begin{aligned} r_\omega &= -\frac{T}{E}\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial T}, \\ r_\alpha &= \frac{1}{E}\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - \frac{T}{E}\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T}, \\ c &= -\frac{T}{E}\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial T^2}. \end{aligned}\right. \tag{197}$$

Digitized by Google

Nous étudierons le *cas où la modification dont chaque élément de volume est le siège est une modification adiabétique;* nous aurons alors entre α, ω et T, pour chaque élément de volume, la relation différentielle

$$r_\omega d\omega + r_\alpha d\alpha + c dT = 0. \tag{198}$$

Il ne serait pas possible, en général, de déduire des égalités (194), (195) ou (196) et (198), une relation analytique unique, vraie en tous les points du système, portant sur les deux variables P, ω; cela deviendra possible seulement en vertu de certaines hypothèses, telles que celles que nous allons faire :

1° *La partie du système qui est en repos est dans un état de faux équilibre limite;* supposons, pour fixer les idées, que cet état soit à la limite de la région des faux équilibres et de la région de combinaison; nous avons alors, en désignant par α_0, ω_0, T_0, les valeurs constantes de α, ω, T, dans cette région, par $\Gamma(\omega, \alpha, T)$ la limite vers laquelle tend $G(\omega, \alpha, T, \alpha')$, lorsque α' tend vers 0,

$$\frac{\partial \mathcal{F}(\omega_0, \alpha_0, T_0)}{\partial \alpha_0} - \Gamma(\omega, \alpha_0, T_0) = 0. \tag{199}$$

2° *En tout point de la partie du système qui n'est pas en repos, la réaction est de même sens;* par exemple, elle consiste en tout point en une combinaison; on a alors, en tout point de cette région,

$$\frac{d\alpha}{dt} > 0$$

et l'égalité (196) devient

$$\frac{\partial \mathcal{F}(\omega, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \psi(\omega, \alpha, T, \alpha') - G(\omega, \alpha, T, \alpha') = 0. \tag{200}$$

Mais, pour $\omega = \omega_0$, $\alpha = \alpha_0$, $T = T_0$, cette égalité donne $\alpha' = 0$, et elle se réduit alors à l'égalité (199). On peut donc dire que *l'égalité* (200) *est vraie à tout instant, en tout point du système.*

Digitized by Google

3° *La viscosité est négligeable; le frottement ne dépend pas de la vitesse α' de la réaction.*

Moyennant cette hypothèse qu'expriment les inégalités

$$\psi(\omega, \alpha, T, \alpha') = 0,$$
$$G(\omega, \alpha, T, \alpha') = \Gamma(\omega, \alpha, T),$$

l'égalité (200) prend la forme

$$\frac{\partial \mathcal{F}(\omega, \alpha, T)}{\partial \alpha} - \Gamma(\omega, \alpha, T) = 0. \tag{201}$$

Les égalités (194), (198), (201) nous permettraient d'obtenir *une relation analytique unique, entre les variables* P *et* ω, *relation valable en tous les points du système.*

La valeur que prend $\frac{dP}{d\omega}$ en un point de la surface qui sépare la région en équilibre de la région qui se modifie, nous importe seule; calculons la valeur générale de $\frac{dP}{d\omega}$.

Les égalités (194) et (201), différentiées, donnent

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2} d\omega + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial T} dT + dP = 0,$$
$$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \omega}\right) d\omega + \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}\right) d\alpha + \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right) dT = 0.$$

Ces égalités, jointes à l'égalité (198), permettraient, par voie d'intégration, de trouver les expressions de P, α, T, en fonctions de ω, et, en particulier, la relation $P = f(\omega)$. Mais nous n'avons pas besoin de connaître cette équation; il nous suffit de connaître la valeur de $\frac{df(\omega)}{d\omega} = \frac{dP}{d\omega}$.

Les équations précédentes, jointes à l'équation (198), nous donnent

$$-\frac{dP}{d\omega} = \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2} - \frac{r_\omega}{r_\alpha} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} - \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial T} - \frac{c}{r_\alpha} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha}\right) \frac{r_\alpha \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \omega}\right) - r_\omega \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}\right)}{r_\alpha \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right) - c \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}\right)}. \tag{202}$$

Digitized by Google

Si, dans cette expression de $-\frac{dP}{d\omega}$, on remplace ω, α, T, par ω_0, α_0, T_0, et si l'on substitue le résultat obtenu à $-\frac{df(\omega)}{d\omega}$ dans l'égalité (193), on obtient l'expression de la *vitesse avec laquelle se propage* L'ONDE DE COMBINAISON.

Proposons-nous de discuter ce résultat.

L'égalité (194) nous montre que si, la composition α demeurant constante, et la température constante, P croît de δP, le volume spécifique ω croît de $\delta\omega$ et l'on a

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}\delta\omega + \delta P = 0.$$

Comme $\frac{\delta\omega}{\delta P}$ est assurément négatif, on a

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2} > 0. \tag{203}$$

La même égalité nous montre que si sous pression constante, à température constante, α croît de $\delta\alpha$, ω croît de $\delta\omega$, et l'on a

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial^2 \omega}\delta\omega + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\omega\partial\alpha}\delta\alpha = 0.$$

Cette égalité, jointe à l'inégalité (203), nous montre que $\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\omega\partial\alpha}$ *est positif, nul ou négatif, selon que la combinaison considérée se produit avec contraction, sans variation de volume, ou avec dilatation.*

Commençons par étudier le CAS OU LA COMBINAISON SE PRODUIT SANS VARIATION DE VOLUME; on a alors

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial\omega\partial\alpha} = 0. \tag{204}$$

Il est fort difficile, faute de données expérimentales suffisantes, de déterminer la valeur ou même le signe de $\frac{\partial\Gamma}{\partial\omega}$; force nous est donc, pour pouvoir pousser plus loin la discussion, de faire l'hypothèse suivante :

Le terme $\frac{\partial\Gamma}{\partial\omega}$ *est négligeable.*

Digitized by Google

L'égalité (202) se réduit alors à

$$(205)\qquad -\frac{dP}{d\omega}=\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\omega^2}+\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\omega\partial T}\frac{r_\omega\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha^2}-\frac{\partial\Gamma}{\partial\alpha}\right)}{r_\alpha\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha\partial T}-\frac{\partial\Gamma}{\partial T}\right)-c\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha^2}-\frac{\partial\Gamma}{\partial\alpha}\right)}.$$

Mais, d'autre part, si l'on désigne par C la chaleur spécifique sous pression constante, on vérifie sans peine que l'on a

$$C-c=-r_\omega\frac{\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\omega\partial T}}{\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\omega^2}}.$$

L'égalité (205) peut donc s'écrire

$$(206)\qquad -\frac{dP}{d\omega}=\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\omega^2}\left[1+\frac{C-c}{c}\frac{1}{1-\frac{r_\alpha}{c}\frac{\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha\partial T}-\frac{\partial\Gamma}{\partial T}}{\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha^2}-\frac{\partial\Gamma}{\partial\alpha}}}\right].$$

Imaginons que nous étudiions la stabilité adiabatique, sous volume constant, des états limites de faux équilibre, comme, au § 1, nous avons étudié leur stabilité sous pression constante; nous trouverions que, *sous volume constant, dans une enceinte imperméable à la chaleur, un faux équilibre limite qui confine à la région de combinaison est stable si l'on a l'inégalité* [analogue à (186bis)]

$$c\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha^2}-\frac{\partial\Gamma}{\partial\alpha}\right)-r_\alpha\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha\partial T}-\frac{\partial\Gamma}{\partial T}\right)>0$$

et instable si l'on a l'inégalité

$$c\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha^2}-\frac{\partial\Gamma}{\partial\alpha}\right)-r_\alpha\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha\partial T}-\frac{\partial\Gamma}{\partial T}\right)<0.$$

Au point limite, que nous avons désigné par ε, *on a*

$$c\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha^2}-\frac{\partial\Gamma}{\partial\alpha}\right)-r_\alpha\left(\frac{\partial^2\mathcal{F}}{\partial\alpha\partial T}-\frac{\partial\Gamma}{\partial T}\right)=0.$$

Si la combinaison est exothermique, la ligne qui représente,

Digitized by Google

sous volume constant, les états limites de faux équilibres que nous considérons, présente un point M plus élevé que les autres; en ce point, on a

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T} = 0.$$

Observons, maintenant, que la chaleur spécifique sous volume constant C est assurément positive; observons aussi que, au-dessous de la ligne limite considérée, on a

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - \Gamma < 0$$

et, au-dessus,

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \alpha} - \Gamma > 0,$$

en sorte qu'en tout point de cette ligne, on a assurément

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha} > 0.$$

Un raisonnement analogue montre que, pour une combinaison exothermique, on a, aux températures supérieures à l'abscisse du point M,

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T} > 0$$

et aux températures inférieures à l'abscisse du point M,

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T} < 0.$$

Cette dernière égalité est sans cesse vérifiée pour les combinaisons endothermiques.

Nous voyons que nous pouvons énoncer les propositions suivantes:

1° *Si l'état limite de faux équilibre considéré est stable pour les modifications adiabatiques produites sous volume constant, on a l'inégalité*

$$1 - \frac{r_\alpha}{c} \frac{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}} > 0, \tag{207}$$

Digitized by Google

S'il s'agit d'un composé *exothermique*, on a, *au point* M,

$$1 - \frac{r_x}{c}\,\frac{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x\,\partial T} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x^2} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial x}} = 1; \tag{208}$$

aux températures inférieures à l'abscisse du point M,

$$1 - \frac{r_x}{c}\,\frac{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x\,\partial T} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x^2} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial x}} < 1; \tag{208bis}$$

aux températures supérieures à l'abscisse du point M,

$$1 - \frac{r_x}{c}\,\frac{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x\,\partial T} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x^2} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial x}} > 1. \tag{208ter}$$

Cette dernière inégalité a toujours lieu pour les *combinaisons endothermiques.*

2° *Si l'état limite de faux équilibre considéré est instable pour les modifications adiabatiques produites sous volume constant, on a*

$$1 - \frac{r_x}{c}\,\frac{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x\,\partial T} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x^2} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial x}} < 0. \tag{209}$$

3° *En l'état* ε *on a*

$$1 - \frac{r_x}{c}\,\frac{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x\,\partial T} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial T}}{\dfrac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial x^2} - \dfrac{\partial \Gamma}{\partial x}} > 0. \tag{210}$$

Appliquons les résultats de cette discussion, en premier lieu, à une *combinaison endothermique:*

Dans ce cas, l'inégalité (208ter) est constamment vérifiée;

Digitized by Google

l'égalité (206) nous donne alors pour $-\frac{dP}{d\omega}$ une valeur positive, mais inférieure à

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}\left(1 + \frac{C - c}{c}\right) = \frac{C}{c}\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}.$$

L'égalité (193) nous donne alors

$$v < \sqrt{\omega^2 \frac{C}{c}\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}}.$$

Mais le second membre de cette inégalité est la *vitesse du son* dans le mélange gazeux, déterminée selon la formule de Laplace; nous pouvons donc énoncer la proposition suivante :

En un système, susceptible de fournir une combinaison endothermique et dont l'état est un faux équilibre limite, l'onde de combinaison se propage avec une vitesse inférieure à la valeur limite de la vitesse avec laquelle le son se propage dans le système pris à l'état de faux équilibre.

Traitons maintenant le cas d'une *combinaison exothermique* et distinguons divers cas :

1er Cas. — *L'état d'équilibre limite du système est représenté par un point situé au delà du point* M *sur la courbe fMf' (fig. 17).*

L'inégalité (208ter) est alors vérifiée, en sorte que l'on a

$$v < \sqrt{\omega^2 \frac{C}{c}\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}}.$$

La vitesse de propagation de l'onde de combinaison est inférieure à la valeur limite de la vitesse du son; elle tend vers cette valeur limite lorsque le point figuratif de l'état de faux équilibre limite tend vers le point M.

La dernière partie de cette proposition résulte de l'égalité (208).

2e Cas. — *L'état d'équilibre limite du système est représenté par un point situé entre* M *et* ε *sur la ligne ff'.*

Digitized by Google

Les inégalités (207) et (208bis), qui sont alors vérifiées, donnent

$$\mathfrak{V} > \sqrt{\omega^2 \frac{C}{a} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}}.$$

L'onde de combinaison se propage avec une vitesse supérieure à la valeur limite de la vitesse du son; ces deux vitesses partent d'une même valeur lorsque le point figuratif f de l'état initial part du point M; *la vitesse de l'onde de combinaison croît au delà de toute limite lorsque ce point figuratif tend vers le point* ε.

La dernière partie de cette proposition résulte de l'égalité (210).

3e Cas. — *L'état d'équilibre limite du système est représenté par un point situé entre f et* ε *sur la ligne ff'; ce point est voisin du point* ε.

Le point figuratif étant situé entre f et ε, l'inégalité (209) est vérifiée; d'ailleurs, le premier membre de cette inégalité, nul lorsque le point figuratif est au point ε, a une très petite valeur absolue lorsque le point figuratif est voisin de ε; la quantité

$$\frac{1}{1 - \frac{r_\alpha}{c} \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T}}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}}}$$

est alors une quantité négative qui a une très grande valeur absolue; l'égalité (206) nous donne pour $\left(-\frac{dP}{d\omega}\right)$ une valeur négative; l'égalité (193) nous apprend que *la vitesse de l'onde de combinaison est imaginaire.*

Ce résultat qui, au point de vue physique, constitue une absurdité, nous apprend que l'hypothèse qui a été notre point de départ est, dans ce cas, inadmissible; on ne peut, à aucun instant, tracer une surface qui sépare une partie du système encore en équilibre d'une autre partie du système où la

Digitized by Google

réaction chimique se produit; dès l'ébranlement initial, la combinaison commence à se produire dans toute l'étendue du système, si grande soit-elle.

4e Cas. — *Si le point figuratif pouvait s'éloigner suffisamment du point* ε *sur l'arc* εf, *il pourrait arriver que, pour une position de ce point, la vitesse de combinaison soit nulle; ensuite, elle deviendrait réelle, et inférieure non seulement à la valeur limite de la vitesse du son, mais à* $\sqrt{\omega^2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}}$, *qui est cette valeur selon la formule de Newton.*

Nous allons étudier maintenant le *cas où la combinaison se produit avec variation de volume*. Nous ne supposerons donc plus l'égalité (204); toutefois, faute de renseignements suffisants sur la valeur de $\frac{\partial \Gamma}{\partial \omega}$, nous continuerons à supposer que *cette quantité est négligeable*. Une transformation analogue à celle qui, de l'égalité (205), a tiré l'égalité (206), nous permettra de transformer l'égalité (202) en la suivante :

$$(211) \qquad \frac{dP}{d\omega} = \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2} \left[1 - \frac{r_\omega}{r_\alpha} \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha}}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}} + \left(\frac{C - c}{c} - \frac{r_\omega}{r_\alpha} \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha}}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2}} \right) \frac{1 - \frac{r_\alpha}{r_\omega} \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha}}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}}}{1 - \frac{r_\alpha}{c} \frac{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha \partial T} - \frac{\partial \Gamma}{\partial T}}{\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \alpha^2} - \frac{\partial \Gamma}{\partial \alpha}}} \right].$$

Nous avons, d'après la première égalité (197),

$$r_\omega = -\frac{T}{E} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial T}.$$

D'ailleurs, si l'on élevait la température de dT en mainte-

Digitized by Google

nant constantes la composition α et la pression P, le volume spécifique varierait de $d\omega$ et l'on aurait, d'après l'égalité (194),

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega^2} d\omega + \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial T} dT = 0.$$

Si donc le système de composition constante, maintenu sous pression constante, se dilate par une élévation de température, l'égalité précédente, jointe à l'égalité (203), nous apprend que l'on a

$$\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial T} < 0$$

et, par conséquent,

$$r_\omega > 0.$$

Cela posé, voyons ce que donne l'égalité (211) dans le *cas où l'on a*

(212) $$r_\alpha \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} < 0.$$

Cette inégalité est vérifiée pour deux catégories de réactions :

1° *Combinaisons exothermiques* ($r_\alpha < 0$) *accompagnées d'une contraction* $\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} > 0\right)$;

2° *Combinaisons endothermiques* ($r_\alpha > 0$) *accompagnées d'une dilatation* $\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} < 0\right)$.

Le second cas n'est point réalisé dans les systèmes entièrement gazeux qu'étudie la chimie.

Dans ce cas, on voit facilement que $\left(-\frac{dP}{d\omega}\right)$ est négatif lorsque le point figuratif se trouve sur l'arc $f\varepsilon$, au voisinage du point ε; que $\left(-\frac{dP}{d\omega}\right)$ est infini au point ε; que, lorsque le point figuratif est situé sur l'arc $\varepsilon M f'$, $\left(-\frac{dP}{d\omega}\right)$ est positif et a une plus grande valeur que si la combinaison n'était accompagnée d'aucune variation de volume.

Ainsi : *Dans le cas où l'inégalité* (212) *est vérifiée, la vitesse de propagation de l'onde de combinaison demeure réelle dans les mêmes conditions que si la combinaison n'entrai-*

Digitized by Google

nait aucune variation de volume, mais elle est plus grande que si la combinaison avait lieu sans variation de volume.

La discussion ne peut plus être menée avec la même simplicité dans le *cas où l'on a*

$$r_\alpha \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} > 0, \tag{212^{bis}}$$

cas qui se présente en deux circonstances :

1° *Combinaisons endothermiques* ($r_\alpha > 0$) *accompagnées d'une contraction* $\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} > 0\right)$;

2° *Combinaisons exothermiques* ($r_\alpha < 0$) *accompagnées d'une dilatation* $\left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha} < 0\right)$.

Le second cas ne se présente pas dans l'étude chimique des systèmes entièrement gazeux.

Nous ne poursuivrons cette discussion que dans l'hypothèse où $\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \omega \partial \alpha}$ *a une petite valeur absolue.*

L'égalité (211) nous montre alors que *les circonstances où la vitesse de propagation de l'onde de combinaison est réelle ou imaginaire sont les mêmes que si la combinaison avait lieu sans variation de volume; mais, lorsque cette vitesse est réelle, elle est plus petite dans le premier cas que dans le second.*

Nous avons supposé, dans tout ce qui précède, que nous avions affaire à une combinaison; des considérations analogues s'étendent évidemment à la propagation d'une décomposition.

Dans la comparaison de l'expérience avec la théorie précédente, il ne faut pas oublier que celle-ci repose sur un certain nombre d'hypothèses qui peuvent fort bien n'être pas réalisées.

En premier lieu, elle suppose la viscosité négligeable, alors que, dans beaucoup de réactions, celle-ci a une valeur notable; elle néglige également l'influence de la densité sur le terme relatif au frottement, bien que l'on n'ait aucune donnée expérimentale touchant cette influence.

En second lieu, elle suppose que l'état d'équilibre du système

Digitized by Google

où va se faire la propagation est infiniment voisin d'un faux équilibre limite; il serait, en général, bien difficile de réaliser cette condition.

Elle suppose, en troisième lieu, la propagation assez rapide pour que l'on puisse négliger la diffusion et regarder comme adiabatique la modification qui se produit en chaque élément de volume; c'est là une condition limite, qui n'est jamais réalisée rigoureusement et qui, dans beaucoup de cas, ne l'est même pas approximativement.

Les expériences sur la question qui nous occupe sont d'ailleurs peu nombreuses; MM. Berthelot et Vieille (1) ont constaté, en certains mélanges gazeux détonants, la formation d'une onde de combinaison, qu'ils ont nommée l'*onde explosive*, onde dont la vitesse de propagation surpassait de beaucoup la vitesse du son dans le mélange gazeux considéré. Cette vitesse atteint 2800 mètres par seconde dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène.

Auparavant, les artilleurs autrichiens (2) avaient observé une vitesse de propagation de plus de 6000 mètres par seconde en faisant détoner un cylindre de dynamite de 67 mètres de longueur; M. le colonel Sebert avait observé des vitesses de 5000 à 7000 mètres par seconde sur le coton poudre pulvérulent et comprimé dans de longs tubes de plomb : dans ces divers cas, les conditions de continuité du milieu, supposées par la théorie précédente, ne sont point réalisées; ce n'est qu'à titre de grossière approximation que l'on peut assimiler un mélange pulvérulent à un système continu; cette assimilation ne peut cependant être évitée si l'on veut aborder la théorie des systèmes explosifs pulvérulents; le plus remarquable de ces systèmes est le mélange d'air et de poussière de houille, mélange qui est détonant, même en l'absence de tout grisou (3).

(1) M. Berthelot et Vieille, *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 21 (1881); t. XCIV, pp. 101, 149, 822 (1882); t. XCV, pp. 151, 199 (1882). — Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 132.

(2) M. Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 93.

(3) Th. Laurent, *Note sur l'accident de La Machine (Nièvre)* (*Annales des Mines*, 8e série, t. XIX, p. 396; 1891).

Digitized by Google

CHAPITRE VI

Frottement au contact de deux corps.

§ 1. *Équations du mouvement d'un système à liaisons.*

Lorsque, au Chapitre Ier, nous avons posé les principes généraux de la théorie du frottement, nous avons eu soin d'introduire cette restriction essentielle : ***Le système se compose d'un corps continu; ou bien, s'il présente des surfaces de discontinuité, les parties que ces surfaces séparent sont soudées ensemble.*** Il s'agit maintenant de généraliser notre théorie de telle sorte qu'elle ne soit plus entravée par cette restriction.

Prenons deux corps 1 et 2, que, tout d'abord, nous supposerons indépendants ; le lecteur verra sans peine que la théorie exposée est générale et s'étend sans peine à un nombre quelconque de corps.

Soient :

T_1, la température absolue du premier corps ;

α_1, β_1, ..., λ_1, les n_1 variables normales qui le définissent ;

U_1, son énergie interne,

$\mathcal{F}_1$, son potentiel thermodynamique interne.

Soient, de même ;

T_2, la température absolue du deuxième corps ;

α_2, β_2, ..., λ_2, les n_2 variables normales qui le définissent ;

U_2, son énergie interne,

$\mathcal{F}_2$, son potentiel thermodynamique interne.

Digitized by Google

Le système formé par l'ensemble des deux corps a pour énergie interne

$$U = U_1 + U_2 + \Psi$$

et pour potentiel thermodynamique interne

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + E\Psi,$$

Ψ étant une fonction de $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \alpha_2, \beta_2, \ldots, \lambda_2$, qui ne dépend pas de T_1, T_2.

Soient

$$\delta a_1, \delta b_1, \ldots, \delta l_1, \delta m_1, \ldots, \delta n_1,$$

les n_1 modifications virtuelles principales et

$$a_1' dt, \quad b_1' dt, \ldots, l_1' dt, \quad m_1' dt, \ldots, n_1' dt,$$

les n_1 modifications réelles principales du corps 1; parmi ces modifications, il en est un certain nombre, qui ne peut être inférieur à six, qui ne correspondent à aucun frottement; ce sont les modifications virtuelles

$$\delta m_1, \ldots, \delta n_1$$

et les modifications réelles

$$m_1' dt, \ldots, n_1' dt.$$

Soient, de même,

$$\delta a_2, \delta b_2, \ldots, \delta l_2, \delta m_2, \ldots, \delta n_2,$$

les n_2 modifications virtuelles principales et

$$a_2' dt, \quad b_2' dt, \ldots, l_2' dt, \quad m_2' dt, \ldots, n_2' dt,$$

les n_2 modifications réelles principales du système 2; parmi ces modifications, il en est un certain nombre, égal au moins à six, qui ne correspondent à aucun frottement: ce sont les modifications virtuelles

$$\delta m_2, \ldots, \delta n_2$$

et les modifications réelles

$$m_2' dt, \ldots, n_2' dt.$$

Le travail virtuel des actions extérieures appliquées au système 1 peut s'écrire

$$(\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_1')\,\delta a_1 + \ldots + (\mathfrak{L}_1 + \mathfrak{L}_1')\,\delta l_1 + \ldots + (\mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_1')\,\delta n_1.$$

Digitized by Google

Le travail virtuel des actions extérieures appliquées au système 2 peut s'écrire

$$(\mathfrak{A}_2 + \mathfrak{A}_2')\,\delta a_2 + \ldots + (\mathfrak{L}_2 + \mathfrak{L}_2')\,\delta l_2 + \ldots + (\mathfrak{N}_2 + \mathfrak{N}_2')\,\delta n_2,$$

$\mathfrak{A}_1', \ldots, \mathfrak{N}_1', \mathfrak{A}_2', \ldots, \mathfrak{N}_2'$ sont définies par l'identité

$$\begin{aligned}&\mathfrak{A}_1'\delta a_1 + \ldots + \mathfrak{L}_1'\delta l_1 + \mathfrak{M}_1'\delta m_1 + \ldots + \mathfrak{N}_1'\delta n_1\\ &+ \mathfrak{A}_2'\delta a_2 + \ldots + \mathfrak{L}_2'\delta l_2 + \mathfrak{M}_2'\delta m_2 + \ldots + \mathfrak{N}_2'\delta n_2 = -\mathbf{E}d\mathcal{U}.\end{aligned}$$

L'expression

$$\begin{aligned}&\mathfrak{A}_1\delta a_1 + \ldots + \mathfrak{L}_1\delta l_1 + \mathfrak{M}_1\delta m_1 + \ldots + \mathfrak{N}_1\delta n_1\\ &+ \mathfrak{A}_2\delta a_2 + \ldots + \mathfrak{L}_2\delta l_2 + \mathfrak{M}_2\delta m_2 + \ldots + \mathfrak{N}_2\delta n_2\end{aligned}$$

représente alors le travail virtuel des actions extérieures au système formé par l'ensemble des corps 1 et 2.

Les équations du mouvement du corps 1 sont

$$(213)\qquad \left\{\begin{array}{l}\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_1' - \Phi_{a_1}^1 + \mathrm{J}_{a_1} + \varphi_{a_1} + g_{a_1}\dfrac{a_1'}{|a_1'|} = 0,\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ \mathfrak{L}_1 + \mathfrak{L}_1' - \Phi_{l_1}^1 + \mathrm{J}_{l_1} + \varphi_{l_1} + g_{l_1}\dfrac{l_1'}{|l_1'|} = 0,\\ \mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_1' - \Phi_{m_1}^1 + \mathrm{J}_{m_1} + \varphi_{m_1} = 0,\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ \mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_1' - \Phi_{n_1}^1 + \mathrm{J}_{n_1} + \varphi_{n_1} = 0,\end{array}\right.$$

les quantités $\Phi_{a_1}^1, \ldots, \Phi_{l_1}^1, \ldots$ se formant aux dépens de la fonction $\mathcal{F}_1$ de la même manière que les fonctions $\Phi_a, \ldots, \Phi_l$, qui figurent dans les égalités (93) se forment aux dépens de $\mathcal{F}$.

g_{a_1} est une fonction de $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \mathrm{T}_1$,
de $a_1', b_1', \ldots, l_1', m_1', \ldots, n_1'$,
enfin de $(\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_1'), \ldots, (\mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_1')$.

De même, g_{l_1} est une fonction de $\alpha_1, \beta_1, \ldots, \lambda_1, \mathrm{T}_1$,
de $a_1', \ldots, l_1', m_1', \ldots, n_1'$,
enfin de $(\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_1'), \ldots, (\mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_1')$

Digitized by Google

Les équations du mouvement du corps 2 sont, avec des notations analogues,

$$(213^{bis})\quad \begin{cases} \mathfrak{A}_2 + \mathfrak{A}'_2 - \Phi^2_{a_2} + J_{a_2} + \varphi_{a_2} + g_{a_2}\dfrac{a'_2}{|a'_2|} = 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \mathfrak{L}_2 + \mathfrak{L}'_2 - \Phi^2_{l_2} + J_{l_2} + \varphi_{l_2} + g_{l_2}\dfrac{l'_2}{|l'_2|} = 0, \\ \mathfrak{M}_2 + \mathfrak{M}'_2 - \Phi^2_{m_2} + J_{m_2} + \varphi_{m_2} = 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \mathfrak{N}_2 + \mathfrak{N}'_2 - \Phi^2_{n_2} + J_{n_2} + \varphi_{n_2} = 0. \end{cases}$$

Supposons, maintenant, que les corps 1 et 2, au lieu de demeurer indépendants, viennent se toucher; les contacts établis correspondent à certaines liaisons, que nous supposerons bilatérales, et qu'expriment les égalités

$$(214)\quad \begin{cases} A_1\delta\alpha_1 + \dots + L_1\delta\lambda_1 + A_2\delta\alpha_2 + \dots + L_2\delta\lambda_2 = 0, \\ A'_1\delta\alpha_1 + \dots + L'_1\delta\lambda_1 + A_2\delta\alpha_2 + \dots + L'_2\delta\lambda_2 = 0, \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{cases}$$

Nous admettrons que, *dans le système complexe ainsi formé, il existe* $(n_1 + n_2)$ *modifications virtuelles principales composées :*

1° *Des modifications virtuelles* $\delta a_1, \dots, \delta l_1, \delta a_2, \dots, \delta l_2$, *qui sont relatives aux corps* 1 *et* 2 *pris isolément, et, pour lesquelles, le frottement n'est pas nul;*

2° *De fonctions linéaires et homogènes* $\delta p, \dots, \delta q, \delta r, \dots, \delta s$, *des quantités* $\delta m_1, \dots, \delta n_1, \delta m_2, \dots, \delta n_2$, *fonctions dont les coefficients dépendent de* $\alpha_1, \dots, \lambda_1, \alpha_2, \dots, \lambda_2$, *et dont le nombre est égal à celui des modifications* $\delta m_1, \dots, \delta n_1, \delta m_2, \dots, \delta n_2$. (Ce nombre ne peut être inférieur à 12.)

A ces modifications virtuelles principales correspondent des modifications réelles principales

$$a'_1 dt, \dots, l'_1 dt, a'_2 dt, \dots, l'_2 dt,$$
$$p' dt, \dots, q' dt, r' dt, \dots, s' dt.$$

Digitized by Google

Moyennant l'emploi de ces modifications virtuelles principales, les conditions de liaison (214) peuvent s'écrire :

$$(215)\quad \begin{cases} a_2\delta a_1 + \ldots + l_1\delta l_1 + a_2\delta l_2 + \ldots + l_2\delta l_2 \\ + p\delta p + \ldots + q\delta q + r\delta r + \ldots + s\delta s = 0, \\ a_1'\delta a_1 + \ldots + l_1'\delta l_1 + a_2'\delta l_2 + \ldots + l_2'\delta l_2 \\ + p'\delta p + \ldots + q'\delta q + r'\delta r + \ldots + s'\delta s = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Nous admettrons que, pour toutes les modifications virtuelles qui vérifient les conditions (215), *on a, à chaque instant du mouvement du système complexe, l'égalité suivante :*

$$(216)\quad \begin{aligned} &\left(\mathfrak{A}_1 - \Phi_{a_1} + J_{a_1} + \varphi_{a_1} + G_{a_1}\frac{a_1'}{|a_1'|}\right)\delta a_1 \\ &+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &+ \left(\mathfrak{L}_2 - \Phi_{l_2} + J_{l_2} + \varphi_{l_2} + G_{l_2}\frac{l_2'}{|l_2'|}\right)\delta l_2 \\ &+ \left(\mathfrak{L} - \Phi_p + J_p + \varphi_p + G_p\frac{p'}{|p'|}\right)\delta p \\ &+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &+ \left(\mathfrak{Q} - \Phi_q + J_q + \varphi_q + G_q\frac{q'}{|q'|}\right)\delta q \\ &+ (\mathfrak{R} - \Phi_r + J_r + \varphi_r)\,\delta r \\ &+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &+ (\mathfrak{S} - \Phi_s + J_s + \varphi_s)\,\delta s \qquad\qquad = 0. \end{aligned}$$

Dans cette égalité, $\mathfrak{A}_1, \ldots, \mathfrak{L}_2, J_{a_1}, \ldots, J_{l_2}, \varphi_{a_1}, \ldots, \varphi_{l_2}$ ont les mêmes expressions que dans les égalités (213) et (213 *bis*). Φ_{a_1} se forme aux dépens de $\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + E\Psi$ comme $\Phi_{a_1}^1$ se forme aux dépens de $\mathcal{F}_1$; en sorte que l'on a

$$(217)\qquad \Phi_{a_1} = \Phi_{a_1}^1 - \mathfrak{A}_1'.$$

De même, Φ_{l_2} se forme aux dépens de $\mathcal{F}$ comme $\Phi_{l_2}^2$ se forme aux dépens de $\mathcal{F}_2$; en sorte que l'on a

$$(217^{bis})\qquad \Phi_{l_2} = \Phi_{l_2}^2 - \mathfrak{L}_2'.$$

Digitized by Google

On a ensuite

$$(218)\quad \begin{aligned} &\mathfrak{L}\delta p + \ldots + \mathfrak{Q}\delta q + \mathfrak{R}\delta r + \ldots + \mathfrak{S}\delta s \\ &= \mathfrak{Ab}_1\delta m_1 + \ldots + \mathfrak{Tb}_1\delta n_1 + \mathfrak{Ab}_2\delta m_2 + \ldots + \mathfrak{Tb}_2\delta n_2 \end{aligned}$$

et

$$(219)\quad \begin{aligned} &\Phi_p\delta p + \ldots + \Phi_q\delta q + \Phi_r\delta r + \ldots + \Phi_s\delta s \\ &= \Phi^1_{m_1}\delta m_1 + \ldots + \Phi^1_{n_1}\delta n_1 + \Phi^2_{m_2}\delta m_2 + \ldots + \Phi^2_{n_2}\delta n_2 \\ &- \mathfrak{Ab}'_1\delta m_1 - \ldots - \mathfrak{Tb}'_1\delta n_1 - \mathfrak{Ab}'_2\delta m_2 - \ldots - \mathfrak{Tb}'_2\delta n_2. \end{aligned}$$

On a également

$$(220)\quad \begin{aligned} &J_p\delta p + \ldots + J_q\delta q + J_r\delta r + \ldots + J_s\delta s \\ &= J_{m_1}\delta m_1 + \ldots + J_{n_1}\delta n_1 + J_{m_2}\delta m_2 + \ldots + J_{n_2}\delta n_2 \end{aligned}$$

et

$$(221)\quad \begin{aligned} &\varphi_p\delta p + \ldots + \varphi_q\delta q + \varphi_r\delta r + \ldots + \varphi_s\delta s \\ &= \varphi_{m_1}\delta m_1 + \ldots + \varphi_{n_1}\delta n_1 + \varphi_{m_2}\delta m_2 + \ldots + \varphi_{n_2}\delta n_2. \end{aligned}$$

Les fonctions G dépendent de

$$(222)\quad \left\{ \begin{array}{llll} \alpha_1, & \ldots, \lambda_1, T_1, & \alpha_2, & \ldots, \lambda_2, T_2, \\ a'_1, & \ldots, l'_1, & a'_2, & \ldots, l'_2, \\ p', & \ldots, q', & r', & \ldots, s', \\ \mathfrak{A}_1, & \ldots, \mathfrak{L}_1, & \mathfrak{A}_2, & \ldots, \mathfrak{L}_2, \\ \mathfrak{L}, & \ldots, \mathfrak{Q}, & \mathfrak{R}, & \ldots, \mathfrak{S}. \end{array} \right.$$

Elles tendent vers des limites finies lorsque

$$a'_1, \ldots, l'_2, p', \ldots, q', r', \ldots, s'$$

tendent vers 0.

Elles sont toutes essentiellement négatives.

Les modifications virtuelles principales δr, ..., δs pour lesquelles les fonctions G sont identiquement nulles, c'est-à-dire pour lesquelles *il n'y a pas de frottement,* peuvent être plus ou moins nombreuses; mais leur nombre ne peut être inférieur à 6; parmi elles, en effet, se trouvent forcément six modifications qui déterminent un changement de position absolue dans l'espace du système formé par l'ensemble des corps 1 et 2, sans changement d'état et sans changement de situation relative de ses diverses parties.

Digitized by Google

L'équation (216) en $\delta a_1, \ldots, \delta s$ doit avoir lieu, non pas identiquement, mais en vertu des égalités (215). Dès lors, on peut trouver des facteurs $\Pi, \Pi', \ldots$, en nombre égal à celui des égalités (215), fonctions de

$$\begin{gathered} a_1, \ \ldots, \lambda_1, \ a_2, \ \ldots, \lambda_2, \\ a'_1, \ \ldots, l'_1, \ a'_2, \ \ldots, l'_2, \ p', \ \ldots, q', \ r', \ \ldots, s', \\ \mathfrak{A}_1, \ \ldots, \mathfrak{L}_1, \ \mathfrak{A}_2, \ \ldots, \mathfrak{L}_2, \ \mathfrak{L}, \ \ldots, \mathfrak{Q}, \ \mathfrak{R}, \ \ldots, \mathfrak{S}, \end{gathered}$$

tels que l'on ait

$$(223)\quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{A}_1 + \Pi a_1 + \Pi' a'_1 + \ldots - \Phi_{a_1} + J_{a_1} + \varphi_{a_1} + G_{a_1} \dfrac{a'_1}{|a'_1|} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathfrak{L}_2 + \Pi l_2 + \Pi' l'_2 + \ldots - \Phi_{l_2} + J_{l_2} + \varphi_{l_2} + G_{l_2} \dfrac{l'_2}{|l'_2|} = 0, \\ \mathfrak{L} + \Pi p + \Pi' p' + \ldots - \Phi_p + J_p + \varphi_p + G_p \dfrac{|p'|}{p'} = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathfrak{Q} + \Pi q + \Pi' q' + \ldots - \Phi_q + J_q + \varphi_q + G_q \dfrac{q'}{|q'|} = 0, \\ \mathfrak{R} + \Pi r + \Pi' r' + \ldots - \Phi_r + J_r + \varphi_r = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathfrak{S} + \Pi s + \Pi' s' + \ldots - \Phi_s + J_s + \varphi_s = 0. \end{array} \right.$$

Ces équations, jointes aux relations (215), constituent les équations du mouvement du système.

Toutefois, il faut remarquer que, bien que les fonctions Φ dépendent des variables inscrites au tableau (222), leur expression en fonction de ces variables n'est pas explicitement donnée, en général.

Observons à cet égard que

$$\delta p, \ \ldots, \delta q, \ \delta r, \ \ldots, \delta s$$

étant des fonctions linéaires et homogènes de

$$\delta m_1, \ \ldots, \delta n_1, \ \delta m_2, \ \ldots, \delta n_2,$$

Digitized by Google

nous pourrons écrire les identités

$$(224)\quad \begin{cases} p\delta p + \ldots + q\delta q + r\delta r + \ldots + s\delta s \\ = m_1\delta m_1 + \ldots + n_1\delta n_1 + m_2\delta m_2 + \ldots + n_2\delta n_2, \\ p'\delta p + \ldots + q'\delta q + r'\delta r + \ldots + s'\delta s \\ = m_1'\delta m_1 + \ldots + n_1'\delta n_1 + m_2'\delta m_2 + \ldots + n_2'\delta n_2, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Cela posé, les fonctions $G_{a_1}, \ldots, G_{l_1}$ s'obtiennent en prenant respectivement les fonctions $g_{a_1}, \ldots, g_{l_1}$, qui dépendent de

$$\begin{gathered} \alpha_1, \ldots, \lambda_1, T_1, \\ a_1', \ldots, l_1', m_1', \ldots, n_1', \\ (\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_1'), \ldots, (\mathfrak{L}_2 + \mathfrak{L}_1'), (\mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_1'), \ldots, (\mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_1') \end{gathered}$$

et en y remplaçant $\mathfrak{A}_1, \ldots, \mathfrak{L}_1, \mathfrak{M}_1, \ldots, \mathfrak{N}_1$ respectivement par

$$\begin{gathered} \mathfrak{A}_1 + \Pi a_1 + \Pi' a_1' + \ldots, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathfrak{L}_1 + \Pi l_1 + \Pi' l_1' + \ldots, \\ \mathfrak{M}_1 + \Pi m_1 + \Pi' m_1' + \ldots, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mathfrak{N}_1 + \Pi n_1 + \Pi' n_1' + \ldots. \end{gathered}$$

Les fonctions $G_{a_2}, \ldots, G_{l_2}$ se forment d'une manière analogue au moyen des fonctions $g_{a_2}, \ldots, g_{l_2}$.

Quant aux fonctions $G_p, \ldots, G_q$, elles ne dépendent de $\mathfrak{A}_1, \ldots, \mathfrak{L}_2, \mathfrak{L}, \ldots, \mathfrak{Q}, \mathfrak{R}, \ldots, \mathfrak{S}$, que par l'intermédiaire de $\Pi, \Pi', \ldots$.

Enfin, les quantités $\delta p, \ldots, \delta q$ ne dépendent que des déplacements virtuels qu'éprouvent, les unes par rapport aux autres, les parties des corps 1 et 2, qui sont infiniment voisines des contacts auxquels correspondent les liaisons (214) ou (215).

Supposons que, dans un système renfermant certains contacts, on établisse de nouveaux contacts, entraînant certaines équations de liaison; nous admettrons que l'on passe des équations du mouvement du système avant ces contacts aux équations du mouvement après ces contacts, par un procédé semblable à celui qui nous a permis de passer

Digitized by Google

de l'étude d'un système exempt de liaison, à l'étude d'un système astreint à des liaisons.

Comme les diverses liaisons exprimées par les équations (214) ou (215) peuvent être censées introduites les unes après les autres dans le système, le postulat précédent entraîne évidemment la conséquence suivante :

Les modifications virtuelles principales $\delta p, \ldots, \delta q$ se partagent en plusieurs groupes, relatifs aux diverses liaisons.

Le premier groupe $\delta\varpi, \ldots, \delta\rho$ est relatif à la liaison qu'exprime la première égalité (215) : le second groupe $\delta\varpi', \ldots, \delta\rho'$ est relatif à la liaison qu'exprime la deuxième égalité (215), etc.

Les modifications $\delta\varpi, \ldots, \delta\rho$ dépendent uniquement des déplacements virtuels qu'éprouvent, les unes par rapport aux autres, les parties des corps 1 et 2 qui sont infiniment voisines des contacts auxquels correspond la liaison exprimée par la première équation (215).

Les fonctions $G_\omega, \ldots, G_\rho$, relatives aux modifications $\delta\omega, \ldots, \delta\rho$ ne dépendent de $\mathfrak{A}_1, \ldots, \mathfrak{L}_1, \mathfrak{L}, \ldots, \mathfrak{Q}, \mathfrak{R}, \ldots, \mathfrak{S}$ que par l'intermédiaire de la quantité Π.

§ 2. *Étude thermique du système précédent.*

δp est une fonction linéaire et homogène de $\delta m_1 \ldots, \delta n_1, \delta m_2, \ldots, \delta n_2$; posons

$$\delta p = \delta p_1 + \delta p_2 \tag{225}$$

avec

$$\begin{cases} \delta p_1 = P_1 \delta m_1 + \ldots + P'_1 \delta n_1, \\ \delta p_2 = P_2 \delta m_2 + \ldots + P'_2 \delta n_2. \end{cases} \tag{226}$$

Considérons le potentiel thermodynamique interne du système :

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2 + E\Psi.$$

Remarquons que les modifications virtuelles principales $\delta m_1, \ldots, \delta n_1$ ne font pas varier $\mathcal{F}_2$, tandis que les modifications virtuelles principales $\delta m_2, \ldots, \delta n_2$ ne font pas varier $\mathcal{F}_1$; soient $\Phi^1_{\rho_1}, \Theta_{\rho_1}$ des expressions qui se forment au moyen de $\mathcal{F}_1, \Psi$ et

Digitized by Google

des coefficients de δp; soient, de même, $\Phi^2_{p_2}$, Θ_{p_2} des expressions qui se forment d'une manière analogue au moyen de $\mathcal{F}_2$, Ψ et des coefficients de δp_2; nous aurons évidemment

$$\Phi_p \delta p = \Phi^1_{p_1} \delta p_1 + \Phi^2_{p_2} \delta p_2 + E(\Theta_{p_1} \delta p_1 + \Theta_{p_2} \delta p_2) \tag{227}$$

ou, en posant

$$\begin{cases} E\Theta_{p_1} = -\mathfrak{L}'_1, \\ E\Theta_{p_2} = -\mathfrak{L}'_2, \end{cases} \tag{228}$$

$$\Phi_p \delta p = \Phi^1_{p_1} \delta p_1 + \Phi^2_{p_2} \delta p_2 - \mathfrak{L}'_1 \delta p_1 - \mathfrak{L}'_2 \delta p_2. \tag{229}$$

L'égalité

$$U = U_1 + U_2 + \Psi,$$

qui définit l'énergie interne du système, donne, en désignant par u_p, $u^1_{p_1}$, $u^2_{p_2}$ des quantités qui se déduisent des fonctions U, U_1, U_2 comme Φ_p, $\Phi^1_{p_1}$, $\Phi^2_{p_2}$ se déduisent de $\mathcal{F}$, $\mathcal{F}_1$, $\mathcal{F}_2$,

$$u_p \delta p = (u^1_{p_1} + \Theta_{p_1}) \delta p_1 + (u^2_{p_2} + \Theta_{p_2}) \delta p_2. \tag{230}$$

Enfin, on trouve sans peine que l'on a

$$\mathfrak{L} \delta p = \mathfrak{L}_1 \delta p_1 + \mathfrak{L}_2 \delta p_2, \tag{231}$$

$$J_p \delta p = J^1_{p_1} \delta p_1 + J^2_{p_2} \delta p_2. \tag{232}$$

Des considérations analogues s'étendent à toutes les variations principales δp, ..., δq, δr, ..., δs.

Il nous est possible, maintenant, de définir ce que nous devons entendre par *quantité de chaleur dégagée par le corps 1*, lorsque ce corps présente avec des corps étrangers, le corps 2 par exemple, des liaisons entraînant viscosité et frottement; dans ce cas, *la quantité de chaleur dégagée par le corps 1 dans une modification réelle ou virtuelle*

$$\delta a_1, \ldots, \delta l_1, \delta m_1, \ldots, \delta n_1, \delta T_1,$$

c'est, PAR DÉFINITION, *la quantité*

$$dQ_1 = -(\rho_{a_1} \delta a_1 + \ldots + \rho_{l_1} \delta l_1 + \rho_{p_1} \delta p_1 + \ldots + \rho_{q_1} \delta q_1 + \rho_{r_1} \delta r_1 + \ldots + \rho_{s_1} \delta s_1 + c_1 \delta T_1), \tag{233}$$

Digitized by Google

où les coefficients $\rho_{a_1}, \ldots, \rho_{s_1}, c_1$ ont les valeurs suivantes :

$$(234)\quad \left\{\begin{aligned} E\rho_{a_1} &= Eu^1_{a_1} - J^1_{a_1} - (\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}'_1 + \Pi\alpha_1 + \Pi'\alpha'_1 + \ldots),\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ E\rho_{l_1} &= Eu^1_{l_1} - J^1_{l_1} - (\mathfrak{L}_1 + \mathfrak{L}'_1 + \Pi\mathfrak{l}_1 + \Pi'\mathfrak{l}'_1 + \ldots),\\ E\rho_{p_1} &= Eu^1_{p_1} - J^1_{p_1} - (\mathfrak{P}_1 + \mathfrak{P}'_1 + \Pi\mathfrak{p} + \Pi'\mathfrak{p}' + \ldots),\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ E\rho_{s_1} &= Eu^1_{s_1} - J^1_{s_1} - (\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}'_1 + \Pi\mathfrak{s} + \Pi'\mathfrak{s}' + \ldots),\\ Ec_1 &= E\frac{\partial U_1}{\partial T}. \end{aligned}\right.$$

La quantité de chaleur dQ_2, dégagée par le corps 2, s'exprimerait d'une manière analogue : on vérifierait sans peine que l'on a

$$dQ_1 + dQ_2 = dQ,$$

dQ étant la quantité de chaleur dégagée par l'ensemble des corps 1 et 2 ; cet ensemble forme un système indépendant des corps extérieurs, auquel s'applique la définition de la quantité de chaleur dégagée que nous avons donnée dans la 1re partie de notre *Commentaire aux principes de la thermodynamique.*

L'égalité

$$EU_1 = \mathcal{F}_1 - T_1\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial T_1}$$

permet d'écrire les égalités (234) sous la forme

$$(235)\quad \left\{\begin{aligned} E\rho_{a_1} &= \Phi^1_{a_1} - T_1\frac{\partial \Phi^1_{a_1}}{\partial T_1} - J_{a_1} - (\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}'_1 + \Pi\alpha_1 + \Pi'\alpha'_1 + \ldots),\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ E\rho_{s_1} &= \Phi^1_{s_1} - T_1\frac{\partial \Phi^1_{s_1}}{\partial T_1} - J_{s_1} - (\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}'_1 + \Pi\mathfrak{s} + \Pi'\mathfrak{s}' + \ldots),\\ Ec_1 &= \quad - T_1\frac{\partial^2 \mathcal{F}_1}{\partial T_1^2}. \end{aligned}\right.$$

Si l'on rapproche ces égalités des égalités (233), si l'on pose

$$S_1 = -\frac{T}{E}\frac{\partial \mathcal{F}_1}{\partial T}$$

et si l'on observe que l'on a, en vertu de ces égalités,

$$\frac{\partial \Phi_{a_1}}{\partial T_1}\delta a_1 + \ldots + \frac{\partial \Phi^1_{s_1}}{\partial T_1}\delta s_1 = -E\delta S_1,$$

on aura

$$\mathrm{E}\frac{d\mathrm{Q}_1}{\mathrm{T}_1} = -\mathrm{E}\delta\mathrm{S}_1 - \frac{\varphi_{a_1} + \mathrm{G}_{a_1}\dfrac{a_1'}{|a_1'|}}{\mathrm{T}_1}\delta a_1 - \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots - \frac{\varphi_{l_1} + \mathrm{G}_{l_1}\dfrac{l_1'}{|l_1'|}}{\mathrm{T}_1}\delta l_1 - \frac{\Phi_{p_1} - \mathfrak{P}_1' - \mathfrak{L}_1 - \Pi\mathfrak{p} - \Pi'\mathfrak{p}' - \ldots - \mathrm{J}_{p_1}}{\mathrm{T}_1}\delta p_1 - \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots - \frac{\Phi_{s_1}^1 - \mathfrak{S}_1' - \mathfrak{S}_1 - \Pi\mathfrak{s} - \Pi'\mathfrak{s}' - \ldots - \mathrm{J}_{s_1}}{\mathrm{T}_1}\delta s_1.$$

La quantité $\mathrm{E}\dfrac{d\mathrm{Q}_2}{\mathrm{T}_2}$ est susceptible d'une expression analogue ; on en déduit, en tenant compte des égalités (223), (225), (229), (231) et (232),

$$(236)\qquad \frac{d\mathrm{Q}_1}{\mathrm{T}_1} + \frac{d\mathrm{Q}_2}{\mathrm{T}_2} + \delta(\mathrm{S}_1 + \mathrm{S}_2)$$

$$= -\frac{\varphi_{a_1}\delta a_1 + \ldots + \varphi_{l_1}\delta l_1 + \mathrm{G}_{a_1}\dfrac{a_1'}{|a_1'|}\delta a_1 + \ldots + \mathrm{G}_{l_1}\dfrac{l_1'}{|l_1'|}\delta l_1}{\mathrm{T}_1} - \frac{\varphi_{a_2}\delta a_2 + \ldots + \varphi_{l_2}\delta l_1 + \mathrm{G}_{a_2}\dfrac{a_2'}{|a_2'|}\delta a_2 + \ldots + \mathrm{G}_{l_2}\dfrac{l_2'}{|l_2'|}\delta l_2}{\mathrm{T}_2} - \frac{\varphi_p\delta p + \ldots + \varphi_s\delta s + \mathrm{G}_p\dfrac{p'}{|p'|}\delta p + \ldots + \mathrm{G}_q\dfrac{q'}{|q'|}\delta q}{\Theta}$$

$$- \left(\frac{1}{\mathrm{T}_1} - \frac{1}{\Theta}\right)[(\Phi_{p_1}^1 - \mathfrak{P}_1' - \mathfrak{L}_1 - \Pi\mathfrak{p}_1 - \Pi'\mathfrak{p}_1' - \ldots - \mathrm{J}_{p_1})\delta p_1 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + (\Phi_{s_1}^1 - \mathfrak{S}_1' - \mathfrak{S}_1 - \Pi\mathfrak{s} - \Pi'\mathfrak{s}' - \ldots - \mathrm{J}_{s_1})\delta s_1]$$

$$- \left(\frac{1}{\mathrm{T}_2} - \frac{1}{\Theta}\right)[(\Phi_{p_2}^2 - \mathfrak{P}_2' - \mathfrak{L}_2 - \Pi\mathfrak{p}_2 - \Pi'\mathfrak{p}_2' - \ldots - \mathrm{J}_{p_2})\delta p_2 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + (\Phi_{s_2}^2 - \mathfrak{S}_2' - \mathfrak{S}_2 - \Pi\mathfrak{s} - \Pi'\mathfrak{s}' - \ldots - \mathrm{J}_{s_2})\delta s_2],$$

Θ étant une température quelconque.

Digitized by Google.

Cette relation est vraie aussi bien pour une modification virtuelle que pour une modification réelle; appliquons-la à une modification réelle

Dans le cas d'une modification réelle, on a

$$\delta a_1 = a'_1 dt, \ldots, \delta l_2 = l'_2 dt, \delta p = p' dt, \ldots, \delta s = s' dt.$$

On sait que l'on a

$$\begin{gathered} \varphi_{a_1} a'_1 + \ldots + \varphi_{l_1} l'_1 < 0, \\ \varphi_{a_2} a'_2 + \ldots + \varphi_{l_2} l'_2 < 0, \\ \varphi_p p' + \ldots + \varphi_s s' < 0, \\ G_{a_1} < 0, \ldots G_{l_2} < 0, \ldots, G_q < 0. \end{gathered}$$

On voit donc que les trois premiers termes du second membre de l'égalité (236) sont positifs; on peut, dès lors, transformer l'égalité (236) en une inégalité que l'on généraliserait sans peine de manière à l'étendre à un système formé d'un nombre quelconque de corps portés à des températures différentes et présentant entre eux des contacts quelconques.

Posons

$$S = S_1 + S_2 + \ldots$$

et nous aurons

$$\begin{aligned} (237) \qquad & \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} + \ldots + dS \\ & + dt \sum \left\{ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{\Theta} \right) [(\Phi^1_{p_1} - \mathcal{X}'_1 - \mathcal{X}_1 - \Pi p_1 - \Pi' p'_1 - \ldots - J_{p_1}) p'_1 \right. \\ & \qquad + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ & \qquad + (\Phi^1_{s_1} - \mathcal{S}'_1 - \mathcal{S}_1 - \Pi s - \Pi' s' - \ldots - J_{s_1}) s'_1] \\ & + \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{\Theta} \right) [(\Phi^2_{p_2} - \mathcal{X}'_2 - \mathcal{X}_2 - \Pi p - \Pi' p' - \ldots - J_{p_2}) p'_2 \\ & \qquad + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ & \qquad + (\Phi^2_{s_2} - \mathcal{S}'_2 - \mathcal{S}_2 - \Pi s - \Pi' s' - \ldots - J_{s_2}) s'_2] \\ & \qquad \left. + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \right\} \\ & \qquad > 0, \end{aligned}$$

le signe $\sum$ indiquant une sommation qui s'étend à tous les contacts entre divers corps du système.

Digitized by Google

Cette inégalité, peu intéressante en elle-même, le devient lorsqu'on l'applique à un système dont la température varie d'un point à l'autre d'une manière continue; rien ne s'oppose, en effet, à ce qu'on suppose la température θ, qui jusqu'ici est quelconque, comprise entre les deux températures T_1, T_2; lorsque ces deux températures deviennent infiniment voisines, les facteurs

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{\theta}, \quad \frac{1}{T_2} - \frac{1}{\theta}, \quad \ldots,$$

deviennent infiniment petits, et l'inégalité (237) devient

$$dS + \sum \frac{dQ}{T} > 0, \tag{238}$$

le signe $\sum$ s'étend aux divers éléments de volume en lesquels le système est censé décomposé.

Si l'on intègre l'inégalité (238) pour un cycle fermé, on trouve l'*inégalité de Clausius :*

$$\int \sum \frac{dQ}{T} > 0. \tag{239}$$

§ 3. *Frottements de glissement, de roulement, de pivotement.*

Pour illustrer par un exemple les principes posés au § 1, nous allons étudier les lois du frottement de deux corps solides qui se touchent en un point, telles qu'elles sont généralement admises et montrer qu'elles se mettent aisément sous la forme indiquée dans ce paragraphe.

Deux corps 1 et 2, terminés l'un par la surface S_1, l'autre par la surface S_2, sont en contact au point M. Soit Π la pression de chacun des deux corps sur l'autre; comptons positivement la pression exercée sur chacun des deux corps lorsqu'elle tend à l'écarter de l'autre corps; *la pression* Π *sera nécessairement positive.*

Digitized by Google

Pour évaluer le travail élémentaire du frottement durant le temps dt, il suffit de considérer le déplacement relatif des corps 1 et 2 pendant ce temps; supposons, par exemple, le corps 1 fixe et le corps 2 mobile.

Le déplacement du corps 2 à la surface du corps 1 peut toujours se décomposer en :

1° Un glissement, par lequel le point de contact, fixe à la surface du corps 2, décrit à la surface du corps 1 un chemin élémentaire de longueur ds;

2° Un roulement, par lequel le point de contact décrit sur chacun des deux corps un chemin $d\sigma$;

3° Un pivotement, par lequel le corps 2 tourne d'un angle $d\theta$ autour de la normale commune.

Les trois quantités ds, $d\sigma$, $d\theta$, sont des fonctions linéaires et homogènes des variations subies par les variables indépendantes qui définissent la position des deux corps; ces trois quantités jouent ici le rôle de *modifications principales.*

La forme la plus simple proposée par les mécaniciens pour le travail de frottement est la suivante :

$$-\left[f\Pi\frac{\left(\frac{ds}{dt}\right)^2}{\left|\frac{ds}{dt}\right|}+\delta\Pi\frac{\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)^2}{\left|\frac{d\sigma}{dt}\right|}+F\Pi\frac{\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2}{\left|\frac{d\theta}{dt}\right|}\right]dt,$$

f, δ, F, étant trois coefficients positifs qui dépendent de la nature de deux surfaces en contact au voisinage du point de contact; la constante f est le *coefficient du frottement de glissement;* la constante δ est le *coefficient du frottement de roulement;* la constante F est le *coefficient du frottement de pivotement.*

Il va sans dire qu'en général une grande part du frottement de glissement, de roulement et de pivotement doit être attribuée aux petites aspérités des surfaces en contact et aux petites déformations élastiques des corps qui se touchent; mais rien n'empêche qu'une part de ce frottement ne soit irréductible et

Digitized by Google

ne soit susceptible d'aucune autre interprétation que l'introduction, dans les équations de la dynamique, des termes que nous venons d'indiquer.

Nous ne développerons pas davantage l'étude du frottement de roulement, de glissement et de pivotement; il nous suffit d'avoir montré comment cette étude se relie à la théorie générale que nous avons esquissée dans ce travail; le lecteur soucieux de suivre les propriétés du frottement de deux corps en contact trouvera de précieux renseignements dans les écrits suivants :

H. Léauté, *Sur le frottement de pivotement* (thèse de doctorat). Toulouse, 1876.

C. Neumann, *Grundzüge der analytischen Mechanik* (*Berichte über die Verhandlungen der Königl. Sachs. Gesellschaften der Wissenschaften zu Leipzig;* 1888, p. 32).

Vierkandt, *Ueber gleitende und rollende Bewegung* (*Monatshefte für Mathematik und Physik,* t. III, p. 47; 1892).

P. Appell, *Traité de Mécanique.* Paris, 1893.

P. Painlevé, *Leçons sur l'intégration des équations différentielles de la mécanique et applications.* — *Leçons sur le frottement.* Paris, 1895.

J. Hadamard, *Sur les mouvements de roulement* (*Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux,* 1894).

Digitized by Google

CONCLUSION

Si, conformément à l'habitude prise dans le développement de la thermodynamique et de la dynamique, on néglige de tenir compte de la viscosité et du frottement, on peut appliquer à toutes les modifications un théorème fondamental, le théorème de Clausius : Si l'on désigne par dQ la quantité de chaleur dégagée par un des éléments qui constituent le système, par T la température de cet élément, par S une fonction de l'état actuel du système, son *entropie*, on a l'égalité

$$\sum \frac{dQ}{T} + dS = 0,$$

le signe $\sum$ s'étendant à tous les éléments qui composent le système; intégrée pour un cycle fermé, cette égalité devient :

$$\int \sum \frac{dQ}{T} = 0.$$

Par un éclair de génie, Clausius a reconnu que ces égalités ne pouvaient être générales; que, pour les appliquer aux modifications réelles que la nature nous présente, il fallait les remplacer par les inégalités

$$\sum \frac{dQ}{T} + dS > 0,$$

$$\int \sum \frac{dQ}{T} > 0,$$

qui expriment sous une forme plus précise le vieil axiome de

Digitized by Google

l'impossibilité du mouvement perpétuel, point de départ des travaux de Sadi Carnot et, par là, de toute la thermodynamique moderne.

C'est à ces inégalités de Clausius que nous parvenons en effet lorsque nous cherchons à compléter les équations de la dynamique et de la thermodynamique classiques, de telle manière qu'elles fournissent une image plus complète des phénomènes naturels; dans notre *Commentaire aux principes de la thermodynamique,* et dans la première partie du présent Mémoire, nous avons systématiquement introduit la *viscosité* dans les équations générales qui régissent les transformations des corps; de ce que, dans toute modification réelle, le travail de viscosité est négatif, résultent les inégalités de Clausius.

L'introduction, dans les équations de la thermodynamique, de termes relatifs au frottement, jointe à l'hypothèse que, dans toute modification réelle, le travail de frottement est négatif, ne fait qu'accentuer encore la conséquence obtenue par l'introduction de la viscosité et confirmer les inégalités de Clausius.

Nous avons étudié ailleurs (1) une autre catégorie de phénomènes auxquels les équations de la thermodynamique et de la dynamique classiques ne sont pas applicables : nous voulons parler des déformations élastiques permanentes, de l'hysteresis magnétique, des modifications permanentes du soufre, des effets de la trempe; les lois qui régissent ces phénomènes se conforment toutes aux inégalités de Clausius.

En quoi les termes nouveaux dont l'introduction dans les équations de la thermodynamique et de la mécanique classiques justifient les inégalités de Clausius, terme de *viscosité,* terme de *frottement,* terme d'*hysteresis,* diffèrent-ils essentiellement des termes que renfermaient déjà ces équations bien connues?

Soit un système défini par les n variables α, β, ..., λ. Si nous écrivons, pour un tel système, les équations du mouve-

(1) P. Duhem, *Sur les déformations permanentes et l'hysteresis.* Trois mémoires présentés à l'Académie de Belgique (Mémoires présentés par divers savants étrangers et Mémoires couronnés de l'Académie de Belgique, t. LIV).

Digitized by Google

ment en négligeant la viscosité, le frottement et l'hysteresis, nous obtiendrons les équations suivantes :

$$(240)\qquad \begin{cases} A - \dfrac{\partial(\mathcal{F}-\mathcal{T})}{\partial\alpha} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathcal{T}}{\partial\alpha'} = 0, \\ B - \dfrac{\partial(\mathcal{F}-\mathcal{T})}{\partial\beta} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathcal{T}}{\partial\beta'} = 0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ L - \dfrac{\partial(\mathcal{F}-\mathcal{T})}{\partial\lambda} - \dfrac{d}{dt}\dfrac{\partial\mathcal{T}}{\partial\lambda'} = 0, \end{cases}$$

qui sont du type créé par Lagrange, et auxquelles il faut joindre la loi des variations de la température.

Ces équations possèdent une propriété remarquable, qui découle de cette autre propriété de la force vive $\mathcal{T}$ d'être une forme quadratique en $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$.

Prenons, en premier lieu, le système dans des conditions où les actions extérieures, les variables qui fixent l'état du système, la température et les vitesses $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$ ont certaines valeurs

$$A, B, \ldots, L,$$
$$\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T,$$
$$\alpha', \beta', \ldots, \lambda';$$

$\frac{d^2\alpha}{dt^2}, \frac{d^2\beta}{dt^2}, \ldots, \frac{d^2\lambda}{dt^2}$ auront certaines valeurs.

Prenons, en second lieu, le système dans des conditions où les actions extérieures, les variables qui fixent l'état du système et la température ont les mêmes valeurs

$$A, B, \ldots, L,$$
$$\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T$$

que dans le cas précédent, tandis que les vitesses

$$\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$$

ont les valeurs

$$-\alpha', -\beta', \ldots, -\lambda';$$

$\frac{d^2\alpha}{dt^2}, \frac{d^2\beta}{dt^2}, \ldots, \frac{d^2\lambda}{dt^2}$ auront les mêmes valeurs que dans le cas

Digitized by Google

précédent; en effet, aucun terme des équations (240) ne change lorsqu'on y remplace $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$, par $-\frac{d\alpha}{dt}, -\frac{d\beta}{dt}, \ldots, -\frac{d\lambda}{dt}$.

Il résulte de là que si un système peut éprouver une modification déterminée, passer, sous l'influence de certaines actions extérieures, par une certaine suite d'états, en ayant en chaque état des vitesses bien déterminées, il peut également, sous l'influence des mêmes actions, parcourir *en ordre inverse* la même suite d'états, en ayant en chacun d'eux des vitesses égales en valeur absolue, *mais contraires en signe*, à celles qu'il possédait au moment où, dans la première modification, il a traversé le même état. Cette faculté laissée aux systèmes que régissent les seules équations de la thermodynamique classique, faculté que les oscillations d'une pendule nous manifestent sous la forme la plus simple, est celle que Helmholtz (1) désigne comme la capacité d'éprouver des *modifications réversibles* (2).

Cette faculté ne se présente plus en des systèmes qui sont affectés de viscosité, qui sont le siège de frottements, qui sont susceptibles d'éprouver des modifications permanentes; les termes que la considération de ces trois catégories d'actions introduit dans les équations du mouvement du système, possèdent une commune propriété: lorsque, sans rien changer aux valeurs de

$$\alpha, \beta, \ldots, \lambda, T,$$
$$a, b, \ldots, l,$$
$$A, B, \ldots, L,$$

(1) Helmholtz, *Ueber die physikalische Bedeutung des Princips der kleinsten Wirkung* (*Borchardt's Journal*, Bd C, p. 217; 1886. — *Wissenschaftliche Abhandlungen*, t. III, p. 242.

(2) Le mot *réversible* a, dans les recherches d'Helmholtz dont il est ici question, un sens quelque peu différent de celui que nous lui avons attribué dans nos propres recherches (*Commentaire aux principes de la thermodynamique*, 2e Partie. *Journal des Mathématiques pures et appliquées*, 4e série, t. IX, p. 305; 1893). Ce dernier sens est plus voisin de celui qu'adoptait Clausius.

Digitized by Google

on change le signe des quantités

$$\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt},$$

ces termes ne changent pas de valeur absolue, *mais ils changent de signe;* les systèmes doués de viscosité, de frottement ou d'hysteresis ne sont donc plus susceptibles d'éprouver de modifications réversibles, au sens que Helmholtz donne à ce mot.

Le caractère qui sépare si profondément les *termes non réversibles* des équations du mouvement du système, des *termes réversibles*, qui figurent seuls dans les équations de la thermodynamique classique, semble opposer un insurmontable obstacle à toute tentative de réduction de la thermodynamique complète, de celle qui tient compte de la viscosité, du frottement, de l'hysteresis, à la dynamique classique, formulée par les équations de Lagrange.

Une seule supposition semble capable d'expliquer la présence, dans les équations par lesquelles la dynamique classique rend compte du mouvement d'un système, de termes changeant de signe lorsque les dérivées par rapport au temps $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$ des variables indépendantes α, β, ..., λ, changent toutes de signe; c'est l'hypothèse des *mouvements cachés* proposée par Helmholtz [1].

Supposons que deux catégories de variables servent à définir à chaque instant l'état du système; les premières, α, β, ..., λ, éprouvent d'un instant à l'autre des variations dont nous connaissons l'existence; leurs dérivées par rapport au temps $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$ figurent explicitement dans nos raisonnements; les secondes μ, ..., ν, sont ignorées de nous; leurs dérivées

---

[1] Helmholtz, *Ueber die physikalische Bedeutung des Princips der kleinsten Wirkung* (*Borchardt's Journal*, Bd C, p. 147, 1886. — *Wissenschaftliche Abhandlungen*, t. III, p. 215).

Digitized by Google

par rapport au temps $\frac{d\mu}{dt}, \ldots, \frac{d\nu}{dt}$, définissent les vitesses dont sont animées diverses parties du système en des mouvements que nous ne soupçonnons point.

La force vive $\mathfrak{T}$ du système est une forme quadratique de $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}, \frac{d\mu}{dt}, \ldots, \frac{d\nu}{dt}$; mais, si on la traite comme fonction des seules variables $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$, elle renferme des termes du premier degré par rapport à ces variables; lors donc que nous écrirons celles des équations de Lagrange qui se rapportent aux variables $\alpha, \beta, \ldots, \lambda$, ces équations contiendront certains termes qui changeront de signe lorsque nous changerons le signe de toutes les vitesses $\frac{d\alpha}{dt}, \frac{d\beta}{dt}, \ldots, \frac{d\lambda}{dt}$ dont l'existence nous est connue, sans modifier en rien les vitesses $\frac{d\mu}{dt}, \ldots, \frac{d\nu}{dt}$, des mouvements dont nous ne soupçonnons pas l'existence. Ce sont ces termes, provenant des mouvements cachés, qui doivent rendre compte de la viscosité, du frottement, de l'hysteresis; ce sont eux qui doivent fournir une justification dynamique des inégalités de Clausius.

L'intervention des mouvements cachés peut-elle expliquer le caractère de *résistances passives* que possèdent essentiellement la viscosité, le frottement, l'hysteresis? peut-elle rendre compte du sens constant de l'inégalité de Clausius? Il est permis d'en douter (1). Or, cette explication repoussée, celui qui veut rendre compte mécaniquement des lois générales de transformations des corps, se voit contraint d'accepter, comme point de départ de ses déductions, des équations fondamentales de la dynamique plus compliquées que les équations de Lagrange; d'admettre, par exemple, que les molécules des corps exercent les unes sur les autres des forces qui ne dépendent pas seulement de leurs distances mutuelles, mais encore de leurs vitesses relatives; c'est déjà par cette méthode que

(1) H. Poincaré, *Thermodynamique*, p. 418; 1892.

Digitized by Google

Navier justifiait l'établissement des formules qui régissent la viscosité des fluides; pour lui, les résistances passives n'étaient pas la conséquence brute des causes dissimulées; elles étaient un fait primitif, elles figuraient à titre de terme essentiel dans les équations du mouvement des molécules matérielles.

La doctrine que le présent mémoire cherche à faire prévaloir est, en résumé, la résultante de deux idées fondamentales; la première est celle que nous trouvons déjà indiquée par Navier, dans un cas particulier: la viscosité et le frottement ne sont pas toujours des termes fictifs introduits dans les équations du mouvement des systèmes pour tenir compte sommairement de perturbations compliquées et mal connues; ce sont souvent, dans ces équations, des termes essentiels, irréductibles et primitifs; la seconde est celle que Rankine formulait dans son immortel écrit sur l'*Énergétique:* les divers changements de propriétés d'un système ne se réduisent pas au mouvement local; une même science doit réunir en ses principes à la fois les lois du mouvement local et les lois selon lesquelles se transforment les qualités des corps.

Quand on se place à ce point de vue, on ne peut pas être frappé du caractère arbitraire que présente l'inégalité de Clausius; le sens de cette inégalité n'est pas une conséquence indirecte d'hypothèses que des raisons soit d'ordre logique, soit d'ordre expérimental, nous amènent à formuler; il est le résultat d'une hypothèse directe; lorsque le travail de viscosité a été introduit, nous aurions pu ne rien supposer touchant son signe: nous l'avons supposé toujours négatif; il nous était loisible d'admettre l'existence de frottements positifs aussi bien que de frottements négatifs: nous avons supposé que ces derniers seuls existaient; dans l'étude de l'hysteresis, nous avons introduit l'inégalité de Clausius relative à un cycle fermé comme une hypothèse première.

Sans doute, les conséquences des hypothèses ainsi formulées se sont trouvées conformes à l'expérience toutes les fois qu'elles ont pu être soumises à son contrôle; néanmoins, il est difficile

Digitized by Google

de ne point songer qu'un jour peut-être cette confirmation pourrait se changer en contradiction. Le physicien qui, en présence de la notion de coefficient de dilatation, poserait que ce coefficient est toujours positif, verrait son hypothèse confirmée par les faits jusqu'au jour où il étudierait la dilatation de l'eau. Il est donc prudent de prévoir une thermodynamique où le sens de l'inégalité de Clausius ne serait plus fixe, où le travail de la viscosité, du frottement, pourrait être positif aussi bien que négatif.

En une semblable thermodynamique, on pourrait rencontrer des corps qui se transformeraient dans un certain sens, alors que la thermodynamique classique annonce leur équilibre, ou leur transformation en sens inverse à basse température; des corps endothermiques pourraient prendre naissance, des corps exothermiques pourraient se décomposer, alors que la thermodynamique classique n'admettrait la possibilité de telles réactions qu'à une température très élevée; on pourrait, par exemple, voir l'acide carbonique et l'eau se transformer, à la température ordinaire, en oxygène et amidon, alors que la doctrine admise indique la modification inverse comme seule possible; un système pourrait, en une transformation isothermique, fournir un effet utile supérieur à sa perte d'énergie utilisable; *le mouvement perpétuel ne serait plus impossible.*

Lorsqu'on analyse les propriétés des systèmes où le travail de la viscosité et du frottement ne seraient plus essentiellement négatifs, où les transformations non compensées ne seraient plus essentiellement positives, il est impossible de ne pas être frappé des analogies que ces propriétés présentent avec celles des tissus vivants, soit animaux, soit végétaux; de ne pas remarquer la facilité avec laquelle elles rendent compte de la plupart des synthèses organiques, inexplicables à la mécanique chimique ordinaire, irréalisables, hors de l'organisme, *dans les conditions de température où l'organisme fonctionne.*

On est alors conduit à se demander s'il n'y a pas lieu d'appliquer aux tissus vivants une thermodynamique nouvelle;

Digitized by Google

dans cette *thermodynamique physiologique, le principe de la conservation de l'énergie serait conservé;* mais *le principe de l'impossibilité du mouvement perpétuel serait rejeté;* le travail de viscosité et de frottement pourrait être positif aussi bien que négatif; la transformation non compensée pourrait être négative aussi bien que positive.

Cette vue sur la constitution d'une thermodynamique physiologique peut sembler audacieuse: Helmholtz [1] me paraît l'avoir indiquée; on me pardonnera d'avoir insisté sur une hypothèse émise par cet homme de génie.

D'ailleurs, une autre interprétation des synthèses organiques accomplies à l'inverse des prévisions de la thermodynamique semble susceptible de se substituer à la précédente. On n'a d'exemples certains de semblables synthèses que celles qui se produisent au sein du protoplasme chlorophyllien soumis à l'action de la lumière; n'est-ce point cette dernière action qui doit être invoquée comme la cause du désaccord entre les faits et les prévisions de la thermodynamique? Nous avons vu (p. 112 et p. 124) la lumière diminuer la valeur absolue des termes de viscosité et de frottement; ne pourrait-elle aller jusqu'à changer le signe de ces termes? Ne pourrait-elle produire, au sein du protoplasme chlorophyllien, des actions accompagnées d'un travail positif du frottement ou de la viscosité? Ne pourrait-elle agir de même en dehors de l'organisme, ce qui expliquerait certaines actions photographiques? L'influence de la lumière ultra-violette sur la déperdition électrique ne serait-elle pas un phénomène analogue à son influence sur la viscosité chimique? L'avenir répondra peut-être affirmativement à ces questions.

Bordeaux, 2 mars 1896.

---

[1] Helmholtz, *Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge (Sitzungsber. der Berliner Akademie,* 2 février 1882, p. 15, en note. *Wissenschaftliche Abhandlungen,* t. II, p. 972, en note).

Digitized by Google

ERRATUM.

La figure suivante a été omise à la page 177 :

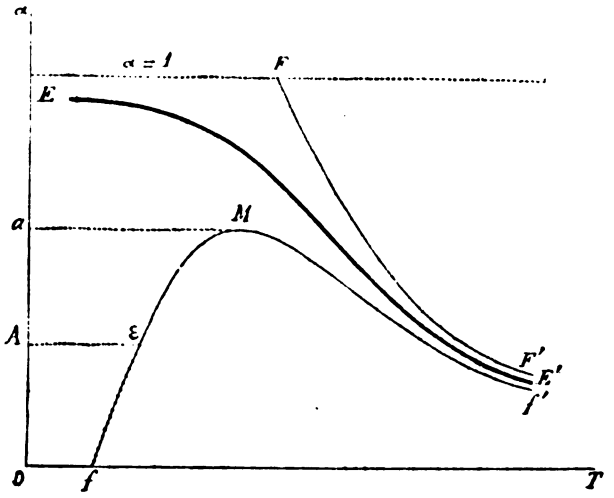


FIG. 17.

Digitized by Google

TITRAGE INDUSTRIEL

DE

L'ACIDE TARTRIQUE

PAR M. LE Dr P. CARLES

PROFESSEUR AGRÉGÉ DE LA FACULTÉ DE BORDEAUX

Un article récent de M. H. de Rochefontaine sur le dosage de l'acide tartrique total dans les tartres bruts et dans les lies nous a rappelé que, depuis plusieurs années, nous avions dans nos cartons un article sur le même sujet. Nous le publions ci-après.

Le commerce des lies de vin et des basses matières tartreuses se fait en France sur deux bases différentes (1) :

1° Sur la proportion de cristaux de tartre que ces matières premières donnent à la cristallisation, selon le procédé dit de la *casserole* (2);

2° Sur la proportion d'acide tartrique total qu'elles renferment.

Les tartriers qui raffinent avec les anciens procédés, sont surtout fidèles au premier mode d'essai qui les renseigne sur la valeur des lies assez exactement, du moins lorsque la matière première contient tout l'acide tartrique à l'état de bitartrate de potasse. Lorsqu'au contraire, pour des causes

(1) Dans certaines raffineries de tartre d'Amérique, pour des causes particulières, on ne s'intéresse qu'à la richesse des matières tartreuses en bitartrate de potasse. Pour la déterminer, on soumet ces matières à une méthode américaine dénommée *actual essai*. Ce procédé, quoique très long, est fort exact. Si nous ne le publions pas, c'est parce que nous n'y sommes pas autorisé par la personne qui nous l'a confié.

(2) Voir *Les Dérivés tartriques du vin*, par Dr P. Carles, p. 15. — Feret et fils, éditeurs à Bordeaux.

Digitized by Google

fort multiples (1), le bitartrate de ces lies est uni à du tartrate de chaux, la méthode de la cristallisation est infidèle et les raffineurs arriérés abandonnent à de plus habiles ou à une industrie voisine une matière première qui serait souvent fort rémunératrice. Les habiles sont ceux qui, avec les principes que nous leur avons donnés (2), savent convertir ce tartrate de chaux en bitartrate de potasse. Les industries voisines sont les fabriques d'acide tartrique, qui, le plus souvent, sans raffinage préalable, traitent directement les lies pour en séparer tout l'acide tartrique en bloc et sans s'inquiéter de la forme chimique sous laquelle il se trouve dans la lie.

Ainsi, des trois catégories d'acquéreurs de basses matières tartreuses, la première n'envisage que l'acide tartrique à l'état de bitartrate cristallisable; la seconde a besoin de connaître séparément l'acide tartrique à l'état de bitartrate de potasse et de tartrate de chaux; la troisième ne s'occupe que de l'acide tartrique total.

Depuis que les fabriques d'acide tartrique se sont multipliées, c'est surtout vers elles que s'acheminent les lies formées des combinaisons mixtes d'acide tartrique; et comme toutes les ventes de ces matières ont pour base leur titre en acide tartrique total, il s'ensuit que les procédés de dosage de cet acide tartrique total prennent chaque jour plus d'importance.

Nous avons décrit ailleurs (2) les méthodes principales en usage dans les laboratoires spéciaux. On pourra y voir qu'elles changent plus souvent de nom que de principes, car toutes arrivent à séparer et doser l'acide tartrique soit à l'état de bitartrate de potasse insoluble dans l'alcool, soit à l'état de tartrate de chaux.

Or, parmi ces méthodes, il en est une que nous n'avons pas décrite, parce que nous ne la connaissions pas alors, mais qui a pris depuis une certaine importance, parce qu'on cherche

(1) Voir *Les Dérivés tartriques du vin*, par Dr P. Carles, page 20.
(2) *Les Dérivés tartriques du vin.*

Digitized by Google

à l'imposer dans le bassin de la Méditerranée à tous les vendeurs de lies. C'est le procédé dit *marseillais*. Comment s'exécute ce procédé en principe et en détail? Nul ouvrage technique ne l'indique, et quand on le demande aux diverses maisons désignées pour le connaître et l'appliquer, on reçoit généralement des réponses évasives et discordantes. Avec de la persévérance et même un peu de ténacité, nous sommes arrivés cependant à connaître cette méthode en détail. Nous allons la décrire dans ses parties essentielles, la commenter et démontrer comment elle est toujours préjudiciable aux vendeurs.

Procédé marseillais.

1re partie. *Attaque de la matière.* — Sur un échantillon moyen bien moulu prélevez 50 grammes de lies et, à l'aide d'un agitateur de verre, délayez-les dans une capsule de porcelaine de 1 litre avec 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur; agitez de temps en temps pendant une heure; cependant certaines lies très gommeuses réclament un séjour plus prolongé (1). On reconnaît que la dissolution est complète lorsque les granulations ne sont plus sensibles sous l'agitateur. A ce moment on ajoute dans la capsule de la poudre de craie pure à l'état de carbonate de chaux précipité. La dose doit être de 15 à 25 grammes selon la richesse de la lie. Les additions de cette poudre (nommée aussi blanc d'Espagne) doivent être de 3 à 4 grammes au plus chaque fois, parce qu'il se produit aussitôt une mousse considérable qu'il faut abattre avec l'agitateur. Bientôt l'effervescence cesse brusquement, on écrase alors les grumeaux et on délaie bien la bouillie avec 250 centimètres cubes d'eau claire. On attend 5 à 6 minutes.

2e partie. *Filtration.* — La bouillie précédente est versée sur un filtre placé dans un entonnoir de verre et le

---

(1) Cette résistance à l'acide chlorhydrique est un signe de mauvaise qualité.

Digitized by Google

liquide est recueilli dans une fiole. On repasse les premières portions écoulées qui serviront, s'il y a lieu, pour rincer la capsule.

La facilité avec laquelle le liquide passe et sa limpidité sont un indice de bonne qualité des matières essayées.

3e partie. *Saturation de la liqueur.* — On mesure 200 centimètres cubes du liquide filtré, on les verse dans un vase à précipité à bec, ou dans une capsule de porcelaine de 300 centimètres cubes environ, et pendant que d'une main on l'agite sans cesse avec une baguette de verre, on ajoute de l'ammoniaque goutte à goutte de l'autre main, jusqu'à virement de la couleur du liquide ou jusqu'à ce qu'il ne rougit plus le papier de tournesol. A ce terme, on rajoute de l'acide acétique jusqu'à acidité sensible au tournesol et on abandonne le tout pendant quatre à cinq heures.

4e partie. *Lavage et récolte du précipité.* — A la limite fixée, on étale dans un petit entonnoir de capacité voulue un petit filtre de 1 gr. 50 ou 2 grammes. On prend note de sa tare exacte, après quoi, sans agiter le dépôt, on décante sur le papier tout le liquide surnageant. On ajoute une cinquantaine de grammes d'eau claire sur le tartrate ; on agite et on décante sur le filtre, un peu brusquement cette fois. Enfin, on répète trois, quatre ou cinq fois la même opération en diminuant chaque fois la quantité d'eau, de façon à faire passer tout le tartrate de chaux sur le filtre. On laisse égoutter en frappant légèrement sur les flancs de l'entonnoir.

5e partie. *Séchage et pesée.* — En dépit des apparences contraires, c'est peut-être la partie la plus délicate de l'opération, nous dirons plus loin pourquoi. Généralement on conseille de chauffer modérément une plaque ou capsule métallique de cuivre, plomb, nickel, de la recouvrir de une ou deux feuilles de papier destinées à éviter les pertes, et d'étaler dessus le

Digitized by Google

filtre plein de tartrate essoré. On estime que ce dernier est sec, lorsqu'il n'adhère plus à la baguette avec laquelle on l'écrase. On pèse alors le tartrate, on déduit la tare du filtre, et pour avoir le poids de l'acide tartrique total dit aussi *acidité totale*, on double le résultat obtenu.

EXEMPLE

Poids brut du tartrate recueilli.....	13gr50
Tare du filtre.....	1 50
Poids net du tartrate de chaux.....	12gr »

$12 \times 2 = 24$. C'est-à-dire que la matière tartreuse essayée contient 24 p. 100 d'acide tartrique total.

COMMENTAIRES DU PROCÉDÉ MARSEILLAIS.— *Attaque. Acide.* — Nous désapprouvons l'emploi de l'acide chlorhydrique concentré à 23 degrés qui dissout moins bien les combinaisons tartriques que l'acide à 20 degrés, et qui de plus a l'inconvénient de donner ultérieurement naissance à une grande quantité de chlorure d'ammoniaque, lequel retient du tartrate de chaux en dissolution et pousse par conséquent à la faiblesse constante des résultats. Nous estimons qu'on se trouverait mieux de diminuer de moitié la proportion d'acide chlorhydrique et de la remplacer par autant d'eau; car l'acide chlorhydrique à 20 degrés étendu dissout plus que son poids de tartrate. En d'autres termes, on se *rapprocherait mieux des traitements d'usine*, on dissoudrait mieux et plus vite un mélange de 50 grammes de tartrates divers avec 50 grammes d'acide pur et 100 grammes d'eau, mélange auquel on ajouterait ultérieurement 200 centimètres cubes d'eau.

Craie.— Lorsqu'elle est pure, il en faut 53 grammes pour convertir 100 grammes de bitartrate en tartrate de chaux; comme on opère sur 50 grammes de matière première, $\frac{13}{2}$ ou 26 seraient nécessaires, si on avait affaire à du bitartrate pur. 20 grammes seront donc bien généralement suffisants. Nous ne voyons

Digitized by Google

aucun avantage à mettre la craie sur la bouillie concentrée, le mélange est même souvent impossible ; en ajoutant l'eau totale avant la craie, la dissolution est plus assurée et la mousse moins volumineuse et moins persistante.

Saturation. — L'auteur de la méthode conseille d'ajouter l'ammoniaque à froid. Cette manœuvre est plus facile, mais elle est lente et donne un tartrate très fin, volumineux, de lavage long et difficile, spongieux et partant de dessiccation attardée. En opérant sur une liqueur chaude et même maintenue bouillante au bain-marie, tous ces inconvénients sont évités, les cristaux sont plus gros, beaucoup plus vite secs et d'un rendement généralement supérieur (voir plus bas).

Séchage. — Nous avons démontré ailleurs (1) que contrairement à l'assertion des auteurs il ***était indispensable de dessécher le tartrate de chaux au-dessous de 55 degrés.*** L'emploi de l'étuve ne peut donc être remplacé par tout autre système plus simple ou plus rapide, sauf l'exposition au grand air ou au soleil. Au-dessus de 55 degrés, le tartrate de chaux perd de l'eau normale, de l'eau de constitution ; entre 80 et 90 degrés, il en perd 7 0/0 ; à 100 degrés, il en perd 9 0/0. Par conséquent, le résultat véritable trouvé à l'analyse sera diminué de 7 à 9 0/0 suivant qu'on aura desséché le tartrate de chaux de 60 à 100 degrés. Dans l'exemple précédent, le rendement serait descendu de 24 au-dessous de 22.

On verra plus loin que cette méthode, malgré toutes les précautions prises, donne constamment des ***résultats très faibles.*** C'est là peut-être une des causes pour lesquelles elle est soutenue par les acheteurs.

Calculs. — Il faut reconnaître que la simplicité des calculs n'est pas moins séduisante pour les deux parties intéressées. Est-elle conforme à la vérité? Pour s'en rendre compte, il n'y a qu'à suivre les proportions de matière que nous avons successivement mises en œuvre.

---

(1) *Les Dérivés tartriques du vin*, p. 45.

Digitized by Google

Rappelons que nous avons opéré sur 50 grammes de matière, que nous les avons délayés dans 350 centimètres cubes et que sur le produit filtré nous avons prélevé 200 centimètres cubes. En multipliant, avec ces données, le résultat par 2, c'est comme si nous avions agi sur 100 matière première, 700 liqueur et prélevé 400 centimètres cubes de liqueur d'épreuve.

Or, il est facile de calculer que : 400 de liqueur correspondent à 57 de lies, et puisque l'expérience nous a appris qu'ils avaient fourni 24 de tartrate de chaux, nous poserons la proportion suivante :

Si 100 de tartrate de chaux renferment 57,69 d'acide tartrique (1),

24 de tartrate de chaux renfermeront $\frac{57{,}69 \times 24}{100} = 13{,}84$ d'acide tartrique ;

mais ces 13,84 ont été fournis par 57 de lies, par conséquent

$$100 \text{ de lies} = \frac{13{,}84 \times 100}{57} = 24{,}28.$$

On le voit, l'exactitude de la simplicité du calcul primitif est justifiée. En comparant expérimentalement les résultats de cette méthode avec ceux des suivantes, nous verrons le crédit qu'elle mérite.

---

(1) Voir *Les Dérivés tartriques du vin*, p. 58.

Digitized by Google

Procédé à l'acétate de chaux (1)

Au mois de janvier 1893, M. Ordonneau a indiqué, dans le *Bulletin de la Société Chimique,* un procédé simple et exact de dosage de l'acide tartrique dans le tartrate de chaux industriel. Il ajoute à la fin :

« Si on voulait doser l'acidité totale d'un tartre quelconque, il faudrait opérer de la même façon, mais ajouter 25 centimètres cubes de solution d'acétate de chaux en deux fois. Cette quantité suffit pour 5 grammes de bitartrate de potasse pur et par suite le procédé est général. »

Comme nous avons trouvé ces proportions insuffisantes avec le bitartrate de potasse pur et l'acétate de chaux du commerce, nous avons étudié cette méthode et l'avons modifiée dans le sens qui va être dit.

Traitement de la lie ou du tartre. — On prend 50 grammes de la matière à essayer finement pulvérisée, on les délaie dans 250 grammes environ d'eau, on ajoute 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 20 degrés Baumé (2) et on agite de temps en temps pendant une heure. Si on opère en été ou si on tiédit très légèrement la liqueur, la dissolution totale de la matière tartrique a lieu dans demi-heure. A ce terme, on ajoute assez d'eau pour compléter 500 centimètres cubes ou demi-litre. On fait refroidir, on mélange le tout et on filtre.

Précipitation de l'acide tartrique. — On mesure 100 centimètres cubes de ce liquide correspondant à dix grammes de matière, on les verse dans un gobelet, une capsule de porcelaine ou mieux dans un vase à précipité à bec, et, pendant que d'une main on imprime au liquide tartrique un mouvement giratoire, on ajoute lentement 30 centimètres cubes de solution d'acétate de chaux. Au premier moment, il se manifeste un

(1) Comme nous employons assez couramment ce procédé, certains industriels ont pris l'habitude de l'appeler « procédé Carles ».

(2) L'acide chlorhydrique purifié du commerce pèse généralement au densimètre 1174° ou 22° Baumé. Pour le ramener à 20° Baumé, il suffit de le mouiller dans la proportion de 1 litre acide et 150 eau.

Digitized by Google

trouble, puis la liqueur s'éclaircit et au bout d'un quart d'heure le fond du vase se recouvre de cristaux. Alors, on continue la manœuvre précédente avec 30 autres centimètres cubes de la même solution, on attend encore un quart d'heure. Enfin, on termine avec 10 centimètres cubes de solution d'acétate, on agite très vivement avec une baguette de verre et on laisse reposer une heure.

Lorsque la matière est très riche, qu'il fait froid ou que l'on verse l'acétate de chaux trop vite, il arrive parfois que la cristallisation se forme brusquement et que le liquide se prend en masse. Mais c'est là un accident sans importance, car il suffit de faire tiédir cette bouillie ou de recommencer avec de nouvelle liqueur *tiède* pour qu'il ne se produise que des cristaux grenus.

Dans tous les cas, on continue en faisant passer le liquide, puis les cristaux, sur un filtre sans plis et on lave convenablement à l'eau pour enlever tout le sel de chaux retenu. A cause de la forme grenue des cristaux, cette opération est facile et rapide.

Il ne reste plus qu'à sécher ce tartrate de chaux à une température *inférieure à 60 degrés sous peine de diminuer considérablement les rendements vrais*. Dès qu'à cette température le poids du tartrate de chaux reste constant, on défalque le poids du filtre et on multiplie par 5,769 le poids net obtenu (1). Le nombre trouvé indique la proportion d'acide tartrique contenue dans 100 grammes de matière première.

EXEMPLE

Matière tartreuse à doser.....	50 grammes.
Acide chlorhydrique à 20° Baumé.....	50 cent. cubes.
Eau ordinaire, quantité suffisante pour compléter.....	500 — (1/2 litre)
Mêler, filtrer et prélever de ce liquide.....	100 —
Ajouter acétate de chaux.....	30cc + 30cc + 10cc
Attendre une heure.	

(1) Voir *Les Dérivés tartriques du vin*, p. 58.

Digitized by Google

Poids brut de la matière lavée et séchée de 55° à 60°..... 10gr 25
Tare du filtre de 14 cent. de diamètre..... 1 »
9gr 25

Poids net du tartrate de chaux :
9,25 × 5,769 = acide tartrique total 53,35 0/0.

Quelle est la valeur de ces deux procédés ?

Pour nous édifier à cet égard, nous avons opéré sur des matières chimiquement pures d'abord et ensuite sur des types multiples. Nous avons mis les résultats obtenus en parallèle avec ceux que donne, en pareille circonstance, la méthode Goldemberg et Giraumont.

EXEMPLES

Bitartrate de potasse pur (50 gr. à l'essai).

	A.T. trouvé 0/0.	A.T. calculé 0/0.	écarts en plus	écarts en moins
Goldemberg et Gir...	80.30	79.79	0.51	»
Carles (*acet.* ca).....	79.40	79.79	»	0.39
Marseillais (1) à froid..	72.60	79.79	»	7.19
Marseillais (1) à chaud.	73.20	79.79	»	6.59

Bitartrate de potasse pur (25 gr. à l'essai).

Goldemberg et Gir...	40.74	39.89	0.85	»
Carles.....	39.52	39.89	»	0.37
Marseillais... à froid..	36.50	39.89	»	3.39
Marseillais... à chaud.	37.75	39.89	»	2.14

Bitartrate de potasse pur, 1/2 dose; **Tartrate de chaux**, 1/2 dose.

Goldemberg et Gir...	68.80	68.74	0.06	»
Carles.....	68.60	68.74	»	0.14
Marseillais... à froid.	63.10	68.74	»	5.64
Marseillais... à chaud.	67.20	68.74	»	1.54

(1) Précipitation par l'ammoniaque à froid et à chaud.

Digitized by Google

Bitartrate de potasse, 1/3 de dose; **Tartrate de chaux,** 1/3 de dose; **Lies épuisées,** 1/3 de dose.

	A.T. trouvé 0/0.	A.T. calculé 0/0.	DEGRÉS en plus	DEGRÉS en moins
Goldemberg.....	58.88	45.81	13.07 (1)	»
Carles.....	44.20	45.81	»	1.61
Marseillais .. à froid.	43.80	45.81	»	2.01
Marseillais .. à chaud.	43.60	45.81	»	2.21

		Cristaux de lies espagnoles (2)	Lies espagnoles riches	Lies italiennes	Tartre brut Bezin (2)	Lies du Gers
Goldemberg et Gir..	A.T	73.47	62.57	36.08	59.60	25.95
Carles	Id.	69.22	60.20	34.61	51.50	25.10
Marseillais. à froid.	Id.	62.84	55.20	?	48 »	22.75
Marseillais. à chaud.	Id.	65.20	55.50	31.40	48 »	22 »

		Lies d'usine épuisées par l'eau	Lies de l'Aude (gommeuses)	Lies Narbonne	Lies Montpellier	Lies Barcelone	Lies Portugal
Goldemberg et Gir..	A.T.	28.34	14.61	27.05	17.85	55.80	27 »
Carles.....	Id.	27.70	11.55	25.40	13.90	53.50	25.10
Marseillais à chaud..	Id.	23.70	10.30	22.40	13 »	48.30	22.90

Solution d'acétate de chaux.

Dans un litre d'eau distillée tiède faire dissoudre 250 grammes d'acétate de chaux sec. Au bout de quelques heures on filtre au papier. Cette solution est assez altérable en cet état; mais lorsqu'elle a été agitée un instant avec deux ou trois grammes de chloroforme, elle se conserve indéfiniment. Elle est saturée.

(1) Ces lies étaient d'Espagne, couleur muscade, *pectineuses* et même CORNÉES. Elles avaient été épuisées par l'acide chlorhydrique. Nous n'avons pu découvrir la substance acide qui a été dissoute par le carbonate de potasse, précipitée ensuite par l'acide acétique et dosée comme bitartrate de potasse. L'essai a été refait plusieurs fois.

(2) Quand il s'agit de matières *cristallisées,* l'échantillon destiné aux essais indiqués doit être réduit en poudre *impalpable,* uniformisé par *tamisation sans résidus* et même *chauffé en présence de l'acide chlorhydrique,* sans quoi l'on s'expose à de notables pertes.

Digitized by Google

Digitized by Google

SYNTHÈSES

EFFECTUÉES

AU MOYEN DES ÉTHERS CYANACÉTIQUES

PAR M. G. FAVREL

PRÉPARATEUR DES TRAVAUX CHIMIQUES A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE BORDEAUX

HISTORIQUE

Dans une communication à l'Académie des Sciences (1), M. Haller a fait connaître qu'en faisant réagir les cyanacétates de méthyle et d'éthyle sodés sur les chlorures de diazo-benzène, de diazo-para-toluène et d'ortho-diazo-toluène, il avait obtenu des corps dont la production pouvait être expliquée par l'équation suivante :

$$C^6H^5Az{=}Az{-}Cl + Na{-}\underset{\displaystyle CO^2C^2H^5}{\overset{\displaystyle CAz}{C}}{-}H = NaCl + C^6H^5Az{=}Az{-}\underset{\displaystyle CO^2C^2H^5}{\overset{\displaystyle CAz}{CH}}$$

Il a décrit le benzène azo-cyanacétate de méthyle et d'éthyle, l'ortho et le para-azo-cyanacétate de méthyle et d'éthyle. M. Haller a fait remarquer que les corps précédents se dissolvent dans la potasse, dans les carbonates alcalins et que cette propriété les rapproche des composés azoïques.

Peu de temps après, Krucheberg annonçait (2) qu'en raison des faits mentionnés par l'auteur précédent, il croyait nécessaire de faire connaître le résultat des travaux qu'il avait

(1) Haller, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1171.
(2) *Journal für prakt. Chem.*, t. XLVI et XLVII, p. 579 et 591.

Digitized by Google

entrepris sur le même sujet, bien que ceux-ci ne fussent pas encore tout à fait terminés.

Dans ce travail, Krucheberg fait voir que les corps décrits par M. Haller et par lui-même existent sous deux modifications isomères. L'une d'elles se produit en ajoutant à la solution alcaline de l'éther un excès d'acide : elle a un point de fusion déterminé qui est de 108° pour le benzène azo-cyanacétate d'éthyle; il nomme le produit ainsi obtenu éther α.

Le deuxième isomère s'obtient en traitant la dissolution alcaline de l'éther α précédent par un courant de gaz carbonique. Il nomme éther β le produit ainsi obtenu et qui fond à 82°.

Krucheberg montre encore qu'on obtient cet éther β en chauffant le corps α à une température de 130°, ou encore en saturant incomplètement une dissolution alcaline de ces produits par de l'acide acétique en présence d'acétate de soude. L'auteur fait de plus remarquer que les deux isomères diffèrent par la solubilité dans un même dissolvant, par la forme cristalline; mais qu'aucun d'eux n'est doué du pouvoir rotatoire.

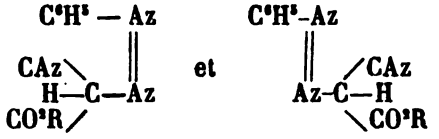
Dans une nouvelle note, insérée aux *Comptes rendus* de l'Académie des Sciences, MM. Haller et Brancovici (1) font voir que les observations de Krucheberg confirment leurs propres résultats. Ils ont, en effet, observé qu'en faisant subir aux éthers α des cristallisations répétées dans l'alcool à froid ou à chaud, on pouvait obtenir des produits à point de fusion variable avec le nombre de cristallisations et présentant dans tous les cas la composition centésimale du produit primitif. On finit alors par accumuler, par un nombre suffisant de cristallisations, l'éther β dans l'alcool et arriver même à une transformation totale. Les auteurs montrent également dans ce travail que la digestion des éthers α avec du xylène chaud, pendant quelques heures, accomplit la transformation et

(1) Haller et Brancovici, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 714.

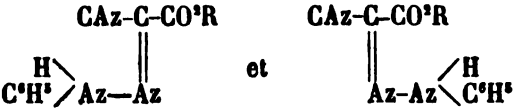
Digitized by Google

attribuent à ces deux isomères une origine stéréo-chimique.

Si on les regarde comme des composés azoïques, les schémas représentatifs seront :



Si on les regarde comme des hydrazones, les schémas deviendront :



Krucheberg se range à cette dernière opinion et désigne tous les corps qu'il décrit sous le nom d'*hydrazones*, ce qui est, jusqu'à un certain point, justifié par les recherches de MM. Victor Meyer, Pechmann, Bamberger et Welvrigt, qui semblent démontrer que les dérivés azoïques de la forme $R-Az=Az-CH\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$ n'existent pas et qu'on doit les considérer tous comme des hydrazones.

En adoptant cette façon de voir, les corps précédents deviennent les hydrazones correspondantes des éthers cyano-oxaliques. MM. Haller et Brancovici ont essayé de décider entre les deux schémas précédents de la façon suivante :

I. — En faisant réagir dans des conditions variées la nitroso-méthylaniline sur l'éther cyanacétique ou sur son dérivé sodé dans le but d'obtenir la méthylhydrazone de l'éther cyano-oxalique, corps qui aurait dû être identique avec celui décrit par M. Haller sous le nom de méthyl-benzène-azo-cyanacétate d'éthyle.

II. — En faisant réagir l'acide cyanhydrique sur les corps désignés sous le nom de benzène-azo-cyanacétates, dans le but d'obtenir une combinaison de ces deux produits, réaction présentée par les hydrazones.

Digitized by Google

Ces deux essais ayant été infructueux, la question relative la constitution de ces éthers ne paraît pas élucidée.

D'autres travaux ont été effectués sur le même sujet par Uhlmann (1) : ils ont trait à l'action des chlorures diazoïques nitrés sur l'éther cyanacétique. Comme les auteurs précédents, Uhlmann trouve toujours deux isomères.

Plus récemment, enfin, M. Marquart (2) est revenu sur ces composés et a étudié l'action des cyanacétates de méthyle et d'éthyle sur quelques nouveaux chlorures diazoïques tels que ceux correspondant aux acides amido-benzoïques ortho, meta et para, aux amido-phénols ortho, meta et para, etc.

Voilà quel était l'état de la question au moment où je l'ai moi-même reprise sur les conseils de M. Haller pour étudier l'action des cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle sur le chlorure de diazo-benzène et ses homologues.

Je diviserai ce travail en cinq chapitres.

I. — Étude de l'action des cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle sur le chlorure de diazo-benzène.

II. — Étude de l'action des cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle sur le chlorure de para-diazo-toluène.

III. — Étude de l'action des mêmes cyanacétates sur le chlorure de diazo-ortho-toluène.

IV. — Étude des combinaisons formées par les benzène-azo-cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle avec le sodium, et étude des combinaisons formées par le benzène-azo-cyanocétate de propyle avec l'argent, le baryum.

V. — Étude des dérivés de substitution fournis par les benzène-azo-cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle quand on met ces derniers en présence de l'iodure de méthyle.

Quelques conclusions termineront enfin ce travail.

Dans toute la suite de ce travail, j'adopterai les formules

---

(1) Uhlmann, *Journal für prakt. Chem.*, t. LI, p. 217.
(2) Marquart, *Journal für prakt. Chem.*, t. LII, p. 160.

Digitized by Google

qui font de ces corps des corps azoïques, ne voulant pas toutefois rien préjuger sur la nature de ces corps.

Avant de commencer cette étude, il me semble indispensable d'étudier succinctement les cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle.

Jusqu'à présent ces corps n'ont pas été décrits et leur procédé de préparation n'est point connu. Ces produits m'ont été livrés par une maison de produits chimiques honorablement connue qui les prépare en faisant réagir l'acide cyanacétique pur en présence d'acide sulfurique sur l'alcool à éthérifier.

J'ai rectifié tous ces produits.

Le cyanacétate de propyle bout à une température de 136-137° (température corrigée), sous une pression de 40 millimètres. C'est un liquide incolore, ayant une odeur particulière, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool éthylique et propylique.

Le cyanacétate de butyle bout à une température de 142° (température corrigée), sous une pression de 50 millimètres. Liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool insobutylique.

Le cyanacétate d'amyle bout à une température (corrigée) de 150-151°, sous une pression de 45 millimètres.

Tous ces corps ont été analysés et les poids moléculaires en ont été déterminés au moyen de la méthode de Raoult.

Voici du reste les résultats de ces diverses opérations :

Cyanacétate de propyle.

DOSAGES D'AZOTE EN VOLUME.

I. Substance 0,3938 V=37^{cc} t=12,5 H_0=767,8 Az=11,29
II. Substance 0,2900 V=27^{cc}2 t=13 H_0=768,6 Az=11,35

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,4332 H^2O=0,2852 CO^2=0,9076 H=7,30 C=57,13
II. Substance 0,4291 H^2O=0,2796 CO^2=0,8861 H=7,24 C=56,31

Digitized by Google

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Acide acétique.....	40gr »
Cyanacétate de propyle.....	2gr27
Abaissement du point de congélation..	1° 18
Poids moléculaire trouvé.....	135gr »

Calculé pour le cyanacétate de propyle :

C = 56,69
H = 7,08
Az = 11,02
M = 135

Cyanacétate d'isobutyle.

DOSAGES D'AZOTE EN VOLUME.

I. Substance 0,3840 t = 13 V = 30cc,8 H = 770 Az = 9,61
II. Substance 0,2480 t = 13 V = 21cc,4 H = 766,8 Az = 10,02

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3600 H^2O = 0,2522 CO^2 = 0,7830 H = 7,77 C = 59,30
II. Substance 0,3463 H^2O = 0,2532 CO^2 = 0,7561 H = 8,12 C = 59,45

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Cyanacétate d'isobutyle.....	1gr 92
Acide acétique.....	50gr275
Abaissement du point de congélation..	0° 95
Poids moléculaire trouvé.....	156gr »

Calculé pour le cyanacétate d'isobutyle :

C = 59,57
H = 7,80
Az = 9,92
M = 141

Digitized by Google

Cyanacétate d'amyle.

DOSAGE DE L'AZOTE EN VOLUME.

I Substance 0,3891 $t=14$ $V=27^{cc},4$ $H_o=7663$ $Az=8,30$

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,4616 $H^2O=0,3526$ $CO^2=1,0416$ $H=8,48$ $C=61,54$
II. Substance 0,4138 $H^2O=0,3225$ $CO^2=0,9377$ $H=8,65$ $C=61,79$

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Acide acétique..... $50^{gr}370$
Cyanacétate d'amyle..... 1^{gr} 89
Abaissement du point de congélation.. 0° 965
$M=151$

Calculé pour le cyanacétate d'amyle :

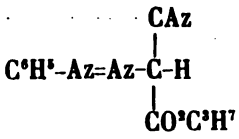
$C = 61,93$
$H = 8,38$
$Az = 8,32$
$M = 155$

Digitized by Google

CHAPITRE I

Action des cyanacétates de propyle, butyle et amyle sur le chlorure de diazo-benzène.

Benzène-azo-cyanacétate de propyle.



100 centimètres cubes de solution de chlorhydrate d'aniline contenant 1 molécule de ce corps par litre et 3 molécules d'acide chlorhydrique ont été étendus d'une égale quantité d'eau distillée et additionnés ensuite de glace en fragments. Le mélange, ainsi amené à zéro, est alors additionné par petites portions et en agitant continuellement au moyen d'un thermomètre de 100 centimètres cubes d'une solution normale de nitrite de soude. On obtient ainsi du chlorure de diazo-benzène :

$$C^6H^5AzH^2,HCl + AzO,OH = 2H^2O + C^6H^5Az=Az-Cl.$$

Au produit obtenu, j'ai ajouté successivement et en maintenant toujours à zéro l'éther propylique cyanosodé, obtenu en ajoutant à 12^{gr}70 de cyanacétate de propyle dissous dans 20 centimètres cubes d'alcool propylique, 2 grammes de sodium dissous dans 100 grammes du même alcool. Il est absolument indispensable d'attendre que l'alcoolate soit revenu à la température de 10° au plus avant d'y ajouter l'éther cyanacétique sous peine de voir se produire le précipité d'éther cyanosodé, difficile ensuite à incorporer rapidement au chlorure de diazo-

Digitized by Google

benzène. Le mélange du chlorure de diazobenzène et de l'éther cyanosodé fournit un léger précipité jaune qui est redissous par un excès de soude, évalué dans tous les essais à 3/10 de molécule de ce corps.

Le corps cherché se forme d'après la réaction

$$C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}Cl + Na\text{-}\underset{\displaystyle CO^2C^3H^7}{\overset{\displaystyle CAz}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\text{-}H = C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}\underset{\displaystyle CO^2C^3H^7}{\overset{\displaystyle CAz}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}\text{-}H + NaCl.$$

Pour isoler le produit de sa solution alcaline, il suffit d'ajouter de l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué.

J'ai ainsi obtenu un précipité rougeâtre d'autant moins coloré que l'addition de soude a lieu dans une liqueur plus étendue.

Dans tous les cas, si on veut purifier le produit, on le redissout dans la quantité de soude strictement nécessaire pour former le sel de sodium correspondant, c'est-à-dire 1/10 du poids moléculaire de la soude. La solution sodique filtrée sur du noir animal donne un liquide jaune clair qui, précipité de nouveau par l'acide chlorhydrique dilué, fournit un produit qui, après dessiccation dans la cloche à acide sulfurique, fond vers 75°.

C'est avec ce produit que j'ai préparé les deux modifications α et β.

Éther α. — Je l'ai obtenu en faisant cristalliser le produit dans la ligroïne bouillante. Il se dépose par refroidissement une masse cristalline jaune pâle très légère fondant à 75°. Quand on fait cristalliser ce corps en petite quantité dans l'éther de pétrole, on obtient de petites aiguilles très fines, groupées en pinceau.

Éther β. — J'ai obtenu cet éther en essayant de faire cristalliser dans l'alcool le produit primitif précipité par les acides.

Digitized by Google

Les cristaux ainsi obtenus ne sont pas homogènes, ils sont constitués par un mélange de benzène-azo-cyanacétate de propyle β et de benzène-azo-cyanacétate d'éthyle. Si même l'alcool employé est en quantité suffisante et porté à la température de l'ébullition, la transformation est totale et on n'obtient que du benzène azo-cyanacétate d'éthyle, comme me l'ont prouvé les dosages d'azote et le point de fusion du produit qui atteint alors la valeur de 86°.

J'ai encore obtenu cet éther en desséchant l'éther α à 60-70°. Je me suis aperçu que dans ces conditions une portion du produit subissait la fusion et que par cristallisation dans l'éther de pétrole, il se déposait des cristaux prismatiques et de petites aiguilles fondant à 75°, tandis que les premiers fondent à 102-103°.

J'ai identifié ce produit avec celui que j'ai obtenu en précipitant l'éther α de sa solution alcaline par un courant de gaz carbonique. Le nouveau composé fond à la même température 102-103°. On voit donc que la fusion du produit primitif, c'est-à-dire une température de 70-75°, suffit pour opérer la transformation..

L'éther β est très soluble dans le benzène d'où il se dépose en petits cristaux prismatiques très nets, enchevêtrés les uns dans les autres. Ce produit, dissous dans les alcalis et précipité par les acides, fournit de nouveau l'éther α.

Le corps, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Éther α.

DOSAGE D'AZOTE EN VOLUME.

I. Substance 0,1992 V=29cc,6 t=11 H_0=770 Az=17,95
II. Substance 0,1697 V=25cc,4 t=11 H_0=769,1 Az=18,05

DOSAGE DU CARBONE ET HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3573 H^2O=0,1906 CO^2=0,8132 H=5,92 C=62,06
II. Substance 0,3453 H^2O=0,1821 CO^2=0,7924 H=5,86 C=62,58

Digitized by Google

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Substance	1gr527
Benzine	40gr 60
Point de congélation de benzine pure	4° 55
Point de congélation de la benzine après dissolution.	3° 77
Abaissement du point de congélation	0° 78

M = 236

Éther β.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,2557 V=40cc,7 t=21,5 H_0=764,1 Az=18,18
II. Substance 0,2900 V=45cc,8 t=22 H_0=764,1 Az=17,98

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3466 H^2O=0,1854 CO^2=0,7892 H=5,97 C=62,45
II. Substance 0,3629 H^2O=0,1911 CO^2=8,8318 H=5,91 C=62,50

POIDS MOLÉCULAIRE.

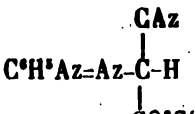
Substance	2gr20
Benzine	40gr30
Point de congélation de la benzine	4° 55
Point de congélation après disolution	3° 42
Abaissement moléculaire du point de congélation.	1° 13

M=239

Calculé pour le benzène-azo-cyanacétate de propyle

Az= 18,18
H = 5,62
C = 62,33
M = 231

Benzène-azo-cyanacétate de butyle.



J'ai cherché à obtenir ce corps en suivant une marche

Digitized by Google

identique à la précédente et en employant une quantité équivalente de cyanacétate d'isobutyle. Mais, en opérant ainsi, j'ai obtenu des produits très impurs et ne répondant pas à la composition centésimale du benzène-azo-cyanacétate d'isobutyle. Au moment de l'addition de soude (3/10 de molécule) il se produit une masse visqueuse plus ou moins abondante, en même temps qu'un liquide très coloré. Après purification du produit, c'est-à-dire précipitation, puis dissolution du précipité dans un alcali, on obtient une liqueur qui, filtrée sur du noir, fournit par les acides un précipité qui, soumis à la cristallisation, ne donne pas à l'analyse des chiffres correspondants à ceux qu'aurait fournis dans les mêmes conditions le benzène-azo-cyanacétate de butyle. Il y a là un mélange de plusieurs corps, car le produit ne fond pas à une température fixe, mais bien entre des limites assez étendues; une portion fond vers 72°, l'autre vers 85-90°. J'ai varié le mode de préparation, en recherchant l'influence de la dilution sur la pureté du produit obtenu.

Après de nombreux essais, j'ai reconnu qu'il était nécessaire d'opérer la réaction en se servant de solutions aqueuses très étendues. Le chlorure de diazo-benzène, produit comme précédemment, est versé dans 6 à 7 litres d'eau glacée, puis additionné d'éther cyanosodé butylique. Cette addition provoque la formation d'un précipité blanchâtre. On ajoute alors 3/10 de molécule de soude, et on obtient un précipité par addition d'acide dilué, qui, après purification et dessiccation, fond à 118-120°. C'est avec lui que j'ai préparé les deux modifications α et β.

Éther α. — Je l'ai obtenu en dissolvant le produit précédent dans l'éther de pétrole bouillant; il se dépose par refroidissement de fines aiguilles jaune clair, solubles dans le chloroforme, l'acide acétique, beaucoup moins dans la benzine et l'éther; point de fusion 118-120°:

Éther β. — J'ai essayé la méthode qui m'avait réussi dans

Digitized by Google

la préparation de l'éther propylique β, c'est-à-dire la fusion, mais sans résultat. Je n'ai obtenu de cette façon que l'éther primitif α, même en le soumettant à une température bien supérieure à son point de fusion, soit 150°. Pour obtenir cette modification β, il faut ajouter à la solution alcaline du produit primitif de l'acide sulfurique dilué jusqu'à commencement de précipité permanent, puis redissoudre le précipité formé dans la quantité de soude *minima*. On traite alors la solution alcaline par un courant de gaz carbonique purifié par lavage. Après dessiccation du produit obtenu qui est beaucoup plus dense que l'éther α, on le fait cristalliser dans la benzine chaude; on obtient de petits cristaux prismatiques jaune clair fondant à 102-103°. J'ai encore obtenu cet éther β en soumettant l'éther α à des cristallisations répétées dans le benzène bouillant, mais la transformation est longue, et on obtient toujours un mélange des deux éthers qu'il est facile, du reste, d'identifier au moyen de leurs points de fusion respectifs.

Voici les résultats fournis par ces éthers tant au point de vue analytique que cryoscopique.

Éther α.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,2190 V=31,6 t= 9 H_0=769 Az=17,32
II. Substance 0,2646 V=37,8 t=10 H_0=768 Az=17,29

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3479 H^2O=0,1922 CO^2=0,8176 H_0=6,13 C=64,08
II. Substance 0,3693 H^2O=0,2132 CO^2=0,8581 H_0=6,41 C=63,36

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Substance.....	2gr42
Benzine.....	51gr25
Point de congélation du dissolvant.....	4° 55
Point de congélation après dissolution..	3° 58
Abaissement du point de congélation...	0° 97

M=242

Digitized by Google

Éther β.

DOSAGES D'AZOTE

I. Substance 0,2204 V=33,8 t=12 H_0=767,5 Az=17,49
II. Substance 0,2314 V=32,2 t=14 H_0=769 Az=17,40

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3477 H^2O=0,1932 CO^2=0,8162 H=6,15 C=64,07
II. Substance 0,3110 H^2O=0,1753 CO^2=0,7222 H=6,26 C=63,32

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

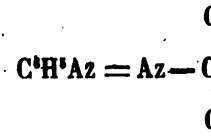
Substance.....	2gr30
Benzine.....	50gr »
Point de congélation du dissolvant.....	4° 55
Point de congélation après dissolution..	3° 63
Abaissement du point de congélation...	0° 92

M=248

Calculé pour le benzène-azo-cyanacétate de butyle:

C = 63,67
H = 6,12
Az = 17,14
M = 245

Benzène-azo-cyanacétate d'amyle.



Pour le préparer, j'ai suivi la même marche que pour l'éther butylique précédent.

Le chlorure de diazo-benzène versé dans 7 litres d'eau glacée est additionné d'éther cyanosodé amylique en quantité équivalente. Le liquide alcalinisé avec de la soude, filtré sur

Digitized by Google

du noir, puis précipité par l'acide chlorhydrique, fournit un produit qui, après dessiccation, fond vers 75°.

Éther α. — Il s'obtient facilement en dissolvant le produit précédent dans l'éther de pétrole chaud et filtrant sur du noir. Il se dépose par refroidissement une masse cristalline blanc jaunâtre, très légère, fondant à 77-78°. Ce corps est très soluble dans la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, l'alcool méthylique et l'alcool éthylique.

Éther β. — J'ai cherché à l'obtenir en dissolvant l'éther α dans la soude ajoutée en quantité suffisante pour former le sel de sodium correspondant et précipitant ensuite par le gaz carbonique. Mais le rendement a été très minime, ce qui tient certainement à ce que ce corps est plus soluble que ses homologues inférieurs dans le bicarbonate alcalin qui prend naissance dans la réaction. J'ai essayé sans résultats la fusion pour opérer la transformation. J'ai obtenu cet éther β en dissolvant l'éther α dans la ligroïne chaude, et faisant évaporer ce dissolvant qui l'abandonne cristallisé. J'ai observé alors que si, la dissolution opérée, on laissait refroidir spontanément, on obtenait l'éther α; mais que si l'action de la chaleur se prolongeait, il ne se produisait plus de précipité par refroidissement et qu'il fallait évaporer presque complètement le dissolvant pour obtenir des cristaux jaune clair fondant à 56-57° et qui constituent l'éther β.

Éther α.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,1451 V=20cc1 t=16 H_0=766 Az=16,33
II. Substance 0,1366 V=19cc2 t=14 H_0=754,5 Az=16,41

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,2489 H^2O=0,1520 CO^2=0,5908 H=6,77 C=64,73
II. Substance 0,2205 H^2O=0,1342 CO^2=0,5249 H=6,76 C=64,91

Digitized by Google

POIDS MOLÉCULAIRE.

Substance	2gr175
Benzine	40gr28
Point de congélation de la benzine	4° 55
Point de congélation après dissolution ..	3° 5
Abaissement du point de congélation ...	1° 05

M = 251

Éther β.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,1473 V=21,6 t=16 H_0=757,5 Az=16,45
II. Substance 0,2483 V=34,2 t=14 H_0=762 Az=16,26

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3433 H^2O=0,2082 CO^2=0,8214 H=6,71 C=65,05
II. Substance 0,3760 H^2O=0,2232 CO^2=0,8880 H=6,59 C=64,43

POIDS MOLÉCULAIRE.

Substance	2gr50
Benzine	50gr. »
Point de congélation du dissolvant	4° 55
Point de congélation après dissolution ..	3° 58
Abaissement du point de congélation ...	0° 97

M = 268

C = 64,87
H = 6,56
Az = 16,21
M = 259

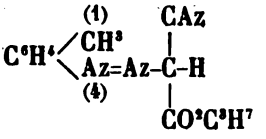
Digitized by Google

CHAPITRE II

Action des cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle sur le chlorure de para-diazo-toluène.

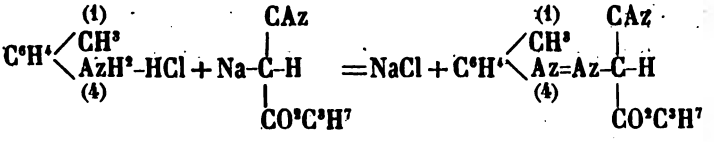
Pour la préparation des composés de cette série, je me suis servi d'une solution de para-toluidine plus étendue et ne contenant qu'une demi-molécule de ce corps par litre, la proportion d'acide chlorhydrique étant réduite dans les mêmes proportions.

Para-toluène azo-cyanacétate de propyle.



200 centimètres cubes de la solution demi-normale de para-toluidine sont additionnés de glace, puis ensuite de 100 centimètres cubes de solution normale de nitrite de soude et cela par petites portions. Le chlorure de para-diazo-toluène étendu à 6 litres avec de d'eau glacée est additionné d'une quantité équivalente de cyanacétate de propyle sodé par le mélange de cet éther à l'alcool propylique sodé.

L'addition de ce corps détermine la formation du produit d'après la réaction



La purification du produit se fait de la même façon que pour les benzène-azo-cyanacétates de butyle et d'amyle.

Digitized by Google

On obtient ainsi un précipité jaune bien plus foncé que pour l'éther correspondant de la série benzénique.

Éther α. — Il s'obtient facilement en faisant cristalliser le produit primitif dans l'éther de pétrole bouillant et additionné d'un peu de benzène.

En laissant la solution dans une étuve chaude, le dépôt cristallin s'effectue lentement, et on obtient ainsi de belles lamelles jaunes, brillantes, très peu solubles dans l'éther de pétrole et qui ont comme point de fusion 110-111°.

Ether β. — Il s'obtient en soumettant la dissolution alcaline de l'éther α à l'action du gaz carbonique purifié par des lavages à l'eau.

Le produit séché, cristallise dans l'éther de pétrole bouillant et additionné de benzène en cristaux volumineux d'une couleur jaune et fondant à 65-66°. J'ai encore obtenu cet éther en soumettant l'éther α à des cristallisations dans le benzène chaud. La transformation a même lieu au sein du mélange de benzène et de ligroïne quand la proportion du 1er corps, tout en restant inférieure à celle du 2e, est cependant assez considérable et que le mélange est soumis pendant longtemps à une température de 40°.

Éther α.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,1822 V=27cc t=17 H_0=765,1 Az=17,28
II. Substance 0,2142 V=32cc,1 t=18 H_0=764,2 Az=17,45

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

I. Substance 0,3551 H^2O=0,1987 CO^2=0,8268 H=6,21 C=63,48
II. Substance 0,3287 H^2O=0,1803 CO^2=0,7654 H=6,10 C=63,50

Digitized by Google

POIDS MOLÉCULAIRE.

Poids de la substance.....	2gr »
Poids du dissolvant.....	46gr 85
Point de congélation de l'acide acétique.	16° 40
Point de congélation après dissolution..	15° 68
Abaissement du point de congélation...	0° 72

Poids moléculaire trouvé = 237

Éther β.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,1730 V=26,4 t=17° H_0=765,1 Az=17,30
II. Substance 0,2171 V=32,4 t=18° H_0=764,2 Az=17,33

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3348 H^2O=0,1843 CO^2=0,7812 H=6,11 C=63,60
II. Substance 0,4385 H^2O=0,2444 CO^2=1,0189 H=6,19 C=63,36

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Poids de la substance.....	2gr 12
Acide acétique.....	44gr 50
Point de congélation de l'acide.....	16° 40
Point de congélation après dissolution..	15° 61
Abaissement du point de congélation...	0° 79

M = 236,9

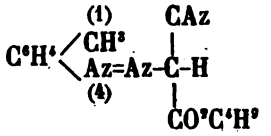
Calculé pour le para-toluène-azo-cyanacétate de propyle :

H = 6,12
C = 63,67
Az = 17,14
M = 245

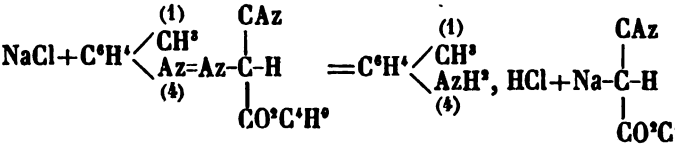
Ces deux corps sont isomères avec les benzène-azo-cyanacétates de butyle.

Digitized by Google

Para-toluène-azo-cyanacétate de butyle.



La préparation a été conduite de la même façon que pour son homologue inférieur le para-toluène-azo-cyanacétate de propyle. Il prend naissance d'après l'équation



Précipité jaune amorphe fondant à 80-81°.

Éther α. — Il s'obtient en faisant cristalliser le produit primitif dans un mélange de ligroïne et de benzène. Par refroidissement lent, il se dépose de belles lamelles jaunes fondant à 102-103°, très peu solubles dans l'éther de pétrole, beaucoup plus dans le benzène et l'acide acétique.

Éther β. — Je l'ai obtenu en faisant passer dans la dissolution alcaline de l'éther α un courant de gaz carbonique. Le précipité jaune cristallise dans l'éther de pétrole en belles aiguilles jaunes friables; point de fusion, 76-77°.

Éther α.

DOSAGES D'AZOTE EN VOLUME.

I. Substance 0,1532 H_0=758,8 V=22^{cc} t=20,5 Az=16,40
II. Substance 0,1380 H_0=759,2 V=20^{cc} t=20 Az=16,55

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3186	H^2O=0,1880	CO^2=0,7558	H=6,55	C=64,67
II. Substance 0,3245	H^2O=0,1970	CO^2=0,7658	H=6,77	C=64,35
III. Substance 0,3094	H^2O=0,1838	CO^2=0,7321	H=6,59	C=64,79

Digitized by Google

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Poids de la substance.....	2gr20
Acide acétique	40gr »
Point de congélation de l'acide	16° 40
Point de congélation après dissolution ..	15° 52
Abaissement du point de congélation...	0° 88

M = 250

Éther β.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,1818 V=26cc,2 t=19 H_0=761,3 Az=16,25
II. Substance 0,1820 V=25cc,8 t=20 H_0=760,8 Az=16,24

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3079 H^2O=0,1855 CO^2=0,7279 C=64,47 H=6,69
II. Substance 0,3375 H^2O=0,2046 CO^2=0,7981 C=65,15 H=6,74

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

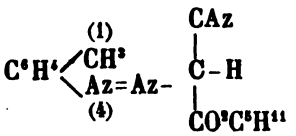
Poids de la substance.....	2gr10
Acide acétique.....	40gr »
Point de congélation du dissolvant.....	16° 40
Point de congélation après dissolution..	15° 54
Abaissement du point de congélation...	0° 86

M = 255,6

Calculé pour le para-toluène-azo-cyanacétate de butyle :

C = 64,87 H = 6,56 Az = 16,21 M = 259

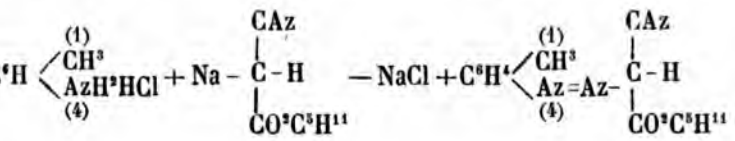
Para-toluène-azo-cyanacétate d'amyle.



Il s'obtient d'une façon analogue aux autres éthers de la

Digitized by Google

même série. L'équation représentative de sa formation est :



Éther α. — Il s'obtient par cristallisation dans l'éther de pétrole additionné de benzine.

Lamelles jaunes, point de fusion 81-82°.

Éther β. — Il a été préparé en soumettant l'éther α en dissolution alcaline à un courant de gaz carbonique. On obtient ainsi une huile qui ne s'est pas solidifiée, quelles que soient les conditions de température auxquelles on l'ait soumise. La solution éthérée abandonne par évaporation un liquide rougeâtre. J'ai essayé, mais sans résultat, de soumettre ce produit à la distillation.

Vers 200°, sous une pression de 44 millimètres, il distille quelques gouttes de liquide et aussitôt le produit se décompose en laissant dans le ballon un goudron épais noirâtre.

J'ai dû me borner, dans ces conditions, à faire l'analyse du produit d'évaporation de la solution éthérée. On verra plus loin que les résultats concordent sensiblement avec ceux fournis par la théorie.

Éther α.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance	0,1930	$H_0 = 760$	$V = 26,2$	$t = 19$	$Az = 15,55$
II. Substance	0,1896	$H_0 = 760$	$V = 25,8$	$t = 19$	$Az = 15,31$

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance	0,3194	$H^2O = 0,2039$	$CO^2 = 0,7704$	$H = 7,09$	$C = 65,77$
II. Substance	0,3040	$H^2O = 0,1944$	$CO^2 = 0,7346$	$H = 7,10$	$C = 65,89$

Digitized by Google

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Substance.....	2gr20
Acide acétique.....	40gr »
Point de congélation du dissolvant.....	16° 40
Point de congélation après dissolution..	15° 62
Abaissement.....	0° 78

M = 282

Éther β.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance	0,1407	V = 18cc7	t = 17	H_0 = 760,1	Az = 15,47
II. Substance	0,1723	V = 22cc6	t = 16	H_0 = 760	Az = 15,29

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance	0,3163	H^2O = 0,1988	CO^2 = 0,7636	H = 6,98	C = 65,83
II. Substance	0,3795	H^2O = 0,2414	CO^2 = 0,9149	H = 7,06	C = 65,76

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Substance	2gr30
Acide acétique.....	40gr »
Point de congélation (acide pur).....	16° 40
Point de congélation après dissolution..	15° 59

M = 283

Calculé pour le para-toluène-azo-cyanacétate d'amyle :

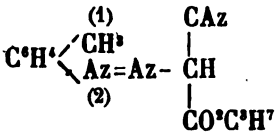
C = 65,93
H = 6,95
Az = 15,38
M = 273

Digitized by Google

CHAPITRE III

Action des cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle sur le chlorure de diazo-ortho-toluène.

Ortho-toluène-azo-cyanacétate de propyle.



Cet éther a été préparé comme le composé correspondant en para. Sa préparation a donné lieu aux remarques suivantes. L'addition d'acide chlorhydrique dilué détermine la formation d'un produit liquide qui ne se concrète qu'au bout de plusieurs jours. La solution primitive alcaline, bien que n'étant pas colorée en rouge, fournit cependant, par l'action de l'acide chlorhydrique dilué, un produit rouge foncé et qu'il est difficile de séparer complètement, même en opérant une série de précipitations par l'acide chlorhydrique, suivies de dissolutions dans les alcalis.

Éther α. — Le produit primitif est dissous dans l'éther de pétrole additionné de benzène.

Il se dépose tout d'abord des cristaux colorés en rouge. Quand on s'aperçoit que la solution surnageante est jaune, on la décante et elle laisse déposer de beaux cristaux jaunes très purs.

Point de fusion : 75-76°

Éther β. — Il a été obtenu en suivant la marche habituelle,

Digitized by Google

On l'obtient aussi facilement en prolongeant l'action de la chaleur sur le corps dissous dans le mélange de benzine et d'éther de pétrole. Il constitue des cristaux d'une netteté remarquable, affectant la forme de prismes obliques rhomboïdaux ou hexagonaux.

Point de fusion : 100-101°

Éther α.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance	0,1782	t=17	H_0=763	V=26cc4	Az=17,27
II. Substance	0,1801	t=17	H_0=762,8	V=26,6	Az=17.19

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance	0,3480	H^2O=0,1963	CO^2=0,8123	H=6,27	C=63,64
II. Substance	0,3334	H^2O=0,1828	CO^2=0,7802	H=6,39	C=63,81

POIDS MOLÉCULAIRE.

Substance.....	2gr30
Acide acétique.....	40gr »
Point de congélation.....	16° 40
Point de congélation après dissolution..	15° 42
Abaissement.....	0° 98

M=233

Éther β.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance	0,1943	H_0=764,8	t=18	V=29cc.	Az=17,37
II. Substance	0,1714	H_0=764,6	t=17	V=25,2	Az=17,16

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

I. Substance	0,4108	H^2O=0,2282	CO^2=0,9605	C=63,76	H=6,17
II. Substance	0,3886	H^2O=0,2130	CO^2=0,9125	C=64,03	H=6,09

Digitized by Google

POIDS MOLÉCULAIRE.

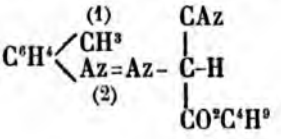
Substance.....	2gr40
Acide acétique.....	40gr »
Point de congélation (acide pur).....	16° 40
Point de congélation après dissolution...	15° 39
Abaissement du point de congélation....	1° 01

M=237

Calculé pour l'ortho-toluène-azo-cyanacétate de propyle :

C=63,67 H=6,12 Az=17,14 M=245

Ortho-toluène-azo-cyanacétate de butyle.



J'ai essayé de le préparer comme son homologue inférieur, mais je n'ai obtenu ainsi qu'un précipité extrêmement coloré en rouge. Les dosages d'azote ont montré que ce produit s'écartait nettement de ceux fournis par la théorie.

J'ai tenté d'opérer la précipitation de l'éther en solution acide, comme l'avait fait Krucheberg, pour les benzène-azo-cyanacétates de méthyle et d'éthyle. La solution acide, que je supposais contenir l'éther cherché, était additionnée d'acétate de soude en excès, destiné à saturer l'excès de HCl. Après vingt-quatre heures, j'ai ainsi obtenu un précipité tout aussi impur que le premier.

J'ai enfin neutralisé exactement la solution par de la soude; dans ce but, je verse dans la solution acide qui, après addition d'éther cyanosodé, ne contient plus que 1/10 d'équivalent d'acide chlorhydrique, la quantité équivalente de soude, diluée dans 500 centimètres cubes d'eau. Cette addition de soude

Digitized by Google

doit se faire par portions, sinon on obtient un produit coloré. Il se sépare au bout de peu de temps un précipité floconneux, volumineux, blanchâtre, que l'on sépare dès son apparition du reste du liquide et que l'on lave à part.

Si ce précipité reste en suspension dans le liquide trop longtemps, il se transforme en une matière rougeâtre et l'opération est manquée.

Le précipité floconneux dont j'ai parlé, est dissous dans la soude en quantité inférieure à 1/10 du poids moléculaire, proportion toujours suffisante pour former le sel de sodium, correspondant soluble dans l'eau. L'addition de soude provoque la formation d'une petite quantité de produit coloré peu soluble dans l'eau, tandis que la combinaison alcaline de l'éther reste dissoute. Il reste à purifier le produit par filtration sur du noir et précipitations suivies de dissolutions dans les alcalis.

Ce mode de préparation, qui m'a seul permis de préparer l'éther en question, m'a permis de comprendre de quelle façon agissait la grande quantité d'eau reconnue nécessaire dans toutes les préparations, à partir du benzène-azo-cyanacétate de butyle. C'est que cette addition d'eau diminue la proportion relative de soude contenue dans un volume déterminé de liquide.

Du reste, en préparant les benzène-azo-cyanacétates et les para-toluène-azo-cyanacétates, en neutralisant exactement les liquides où se produisent les réactions, j'ai pu obtenir ces corps à un plus grand état de pureté qu'en me bornant à employer de très grandes dilutions.

Il me paraît donc très vraisemblable que les alcalis en excès entravent la production de ces corps.

Éther α. — Même en prenant les précautions indiquées dans la préparation du produit primitif, on ne peut éviter la formation d'une petite quantité de matière colorante.

Aussi, quand on vient à soumettre le produit à la cristallisation, il se dépose en premier lieu des cristaux souillés d'un peu de matière colorante.

Digitized by Google

Le liquide surnageant seul, séparé de ces derniers, fournit des cristaux parfaitement dépourvus d'impuretés. L'éther se présente sous la forme de petits cristaux lamelleux fondant à 80-81°.

Éther β. — Ce produit a été obtenu par la méthode habituelle, cristaux lamelleux allongés jaune clair, fondant à 114-115°.

Éther α.

DOSAGES D'AZOTE

I. Substance	0,1557	t=21	H_0=763,6	V=22,2	Az=16,32
II. Substance	0,1620	t=21	H_0=763,8	V=22,8	Az=16,10

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

I.	0,3280	H^2O= 1990	CO^2=0,7801	H=6,74	C=64,44
II.	0,3600	H^2O=0,2188	CO^2=0,8699	H=6,75	C=65,11

Éther β.

DOSAGES D'AZOTE

I. Substance	0,1724	H_0=764,5	t=17	V=24,4	Az=16,54
II. Substance	0,2132	H_0=763,6	t=16	V=29,8	Az=16,35

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

I.	0,2650	H^2O=0,1610	CO^2=0,6327	C=65,10	H=6,75
II.	0,2888	H^2O=0,1772	CO^2=0,6903	C=65,18	H=6,81

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE

Substance	2gr45
Acide acétique	40gr »
Point de congélation de l'acide pur	16° 40
Après dissolution	15° 48
Abaissement du point de congélation	0° 92

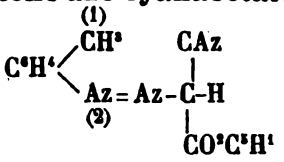
M = 266

Digitized by Google

Calculé pour l'ortho-toluène-azo-cyanacétate de butyle:

Az = 16,22
H = 6,57
C = 64,87
M = 259

Ortho-toluène-azo-cyanacétate d'amyle.



Même procédé de préparation que précédemment. Après addition de soude en quantité, juste suffisante pour neutraliser la solution acide contenant l'éther, il surnage un liquide huileux que l'on sépare par l'éther. Le résidu, additionné de soude et d'eau, fournit une liqueur jaune rougeâtre qui précipite par les acides. Ce précipité, facilement soluble dans l'éther de pétrole, donne par évaporation une masse cristalline brillante, devenant opaque à l'air constituant l'éther α.

Le produit fond à 74-75°.

Éther β. — Je l'ai obtenu en évaporant à chaud la solution éthérée du produit primitif. Ce liquide a, du reste, été identifié à celui que fournit le gaz carbonique dans la solution alcaline de l'éther α.

En distillant ce produit, j'ai obtenu le même résultat que pour le para-toluène-azo-cyanacétate d'amyle β.

Vers 220°, P = 46 millimètres, il distille une très petite quantité de liquide dont une portion se solidifie dans le tube abducteur, et l'autre liquide que l'on peut recueillir et qui présente une forte odeur cyanée. En même temps, le contenu du ballon se décompose presque instantanément et reste rempli d'une matière noire et visqueuse. 30 grammes de ce produit m'ont donné ainsi une quantité trop faible pour être soumise à l'analyse. Je me suis donc borné à analyser le

Digitized by Google

produit résultant de l'action du gaz carbonique sur la solution alcaline de l'éther repris par l'éther et évaporé.

Éther α.

DOSAGES D'AZOTE

I. 0,1637 V=21,3 H_0=764,2 t=15 Az=15,31
II. 0,1599 V=21,2 H_0=764 t=15 Az=15,61

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

I. 0,3304 H^2O=0,2141 CO^2=0,7958 H=7,19 C=65,62
II. 0,3299 H^2O=0,2090 CO^2=0,7932 H=7,03 C=65,57

POIDS MOLÉCULAIRE

Substance	2gr60
Acide acétique	40gr »
Point de congélation du dissolvant	16° 40
Point de congélation après dissolution	15° 48
Abaissement du point de congélation	0° 92

M=282

Éther β.

DOSAGES D'AZOTE

I. Substance 0,2013 H_0=766,2 t=16 V=25,8 Az=15,09
II. Substance 0,1356 H_0=766,1 t=17 V=17,9 Az=15,42

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

I. Substance 0,3852 H^2O=0,2434 CO^2=0,9272 H=7,02 C=65,64
II. Substance 0,3914 H^2O=0,2438 CO^2=0,9436 H=6,92 C=65,74

POIDS MOLÉCULAIRE

Substance	2gr60
Acide acétique	40gr »
Point de congélation de l'acide acétique	16° 40
Point de congélation après dissolution	15° 42
Abaissement du point de congélation	0° 98

M=265

Digitized by Google

Calculé pour l'ortho-toluène-azo-cyanacétate d'amyle :

C = 65,93
H = 6,95
Az = 15,38
M = 273

Digitized by Google

CHAPITRE IV

Dérivés métalliques de substitution correspondant aux éthers benzène-azo-cyanacétiques.

Après avoir préparé la série d'éthers que je viens de décrire, je me suis attaché à isoler les combinaisons sodiques de ces éthers, car il est naturel de penser que celles-ci se prêteront bien aux synthèses puisque l'atome de sodium d'une molécule organique, en général, dégage plus de chaleur avec les radicaux d'acides minéraux qu'avec la molécule organique.

Pour les sels de sodium des homologues inférieurs, M. Haller et Krucheberg les préparaient par dissolution de l'éther dans l'alcool, addition d'alcoolate et évaporation du tout. J'ai fait usage de ce procédé, mais la température élevée que l'on est obligé d'atteindre pour chasser les alcools propylique, butylique et amylique exerce une action décomposante sur le produit et celui-ci ne peut être purifié.

Sodium benzène-azo-cyanacétate de propyle.

$$C^6H^5-Az=Az-\underset{\displaystyle CO^2C^3H^7}{\overset{\displaystyle CAz}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Na + H^2O$$

J'ai essayé de le préparer en dissolvant l'éther dans le benzène et ajoutant du sodium en quantité équivalente. Dans les premiers moments l'action est assez vive, il se dégage de l'hydrogène, mais le sodium est rapidement englobé par le sel formé et la réaction s'arrête d'elle-même.

Digitized by Google

On arrive facilement à l'obtenir de la façon suivante : 20 grammes de benzène-azo-cyanacétate de propyle sont dissous dans la benzine et additionnés d'une quantité équivalente de sodium dissous dans 60 grammes d'alcool propylique.

Les deux liquides, chauffés séparément, sont mélangés. Au bout de vingt-quatre heures il se dépose une poudre cristalline jaune qui est essorée sur une plaque de porcelaine dégourdie.

En dissolvant ce corps dans l'eau légèrement alcalinisée, j'ai pu, par évaporation dans le vide, obtenir au bout de quelques jours des aiguilles jaune clair.

Ces cristaux, desséchés pendant plusieurs heures à 130°, retiennent encore une demi-molécule d'eau.

Une température plus élevée les décompose.

L'analyse a été effectuée sur le produit desséché à 130°.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,1448 V = 20cc1 t = 16 H_o = 764,8 Az = 16,32
II. Substance 0,2046 V = 28 6 t = 17 H_o = 766,7 Az = 16,30

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3275 H^2O = 0,1596 CO^2 = 0,6558 H = 5,40 C = 54,60
II. Substance 0,3050 H^2O = 0,1414 CO^2 = 0,6108 H = 5,14 C = 54,61

DOSAGE DU SODIUM.

Il a été dosé par la méthode acidimétrique, grâce à ce que ces sels se décomposent avec la plus grande facilité par les acides, avec mise en liberté de l'éther.

I. Substance 0,50
Acide N/10 30cc Soude N/10 11cc1 Na = 18,9 × 0,0023 × 200 = 8,68
II. Substance 0,50
Acide N/10 30cc Soude N/10 11cc Na = 19cc × 200 × 0,0023 = 8,74

Calculé pour le sodium benzène-azo-cyanacétate de propyle + 1/2 H^2O :

C = 54,96 H = 4,96 Na = 8,77 Az = 16,03

Digitized by Google

Sodium benzène-azo-cyanacétate de butyle.

$$C^6H^5Az=Az-\underset{\displaystyle CO^2C^4H^9}{\overset{\displaystyle CAz}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Na+4H^2O$$

20 grammes de benzène-azo-cyanacétate de butyle sont dissous dans la benzine et additionnés d'une quantité équivalente de sodium dissous dans l'alcool butylique. Il se dépose une poudre cristalline jaune hygrométrique. Il cristallise dans l'eau en aiguilles jaunes allongées contenant 4 H^2O qui, portées à 130°, retiennent 1/2 H^2O. L'analyse a été faite sur le produit chauffé à 130°.

DOSAGE DU SODIUM.

I. Substance 0,50
Acide N/10 30cc Soude N/10 11,5 $Na=18,5\times0,0023\times200=8,50$
II. Substance 0,50
Acide N/10 30cc Soude N/10 11,7 $Na=18,3\times0,0023\times200=8,41$

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance	0,2012	$H_0=766,2$	$t=16$	$V=25,7$	$Az=15,01$
II. Substance	0,1410	$H_0=766,3$	$t=17$	$V=18,3$	$Az=15,18$

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I.	0,2472	$H^2o=0,1281$	$Co^2=0,5102$	$H=5,74$	$C=56,28$
II.	0,2830	$H^2o=0,1455$	$Co^2=0,5853$	$H=5,71$	$C=56,32$

Calculé pour le sodium benzène-azo-cyanacétate de butyle + 1/2 H^2O :

$C=56,52$ $H=5,43$ $Az=15,21$ $Na=8,33$

Sodium benzène-azo-cyanacétate d'amyle.

$$C^6H^5-Az=Az-\underset{\displaystyle CO^2C^5H^{11}}{\overset{\displaystyle CAz}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Na+H^2O$$

Il se prépare comme les autres sels par mélange de la

Digitized by Google

dissolution benzénique de l'éther avec l'alcoolate de sodium amylique. Poudre cristalline jaune hygrométrique cristallisant dans l'eau en petites tables rhomboïdales. Porté à 130, il garde une molécule d'eau; le dosage a été fait sur ce produit.

DOSAGE DU SODIUM

I. Substance 0,50
Acide N/10 30cc soude N/10 13cc Na = 17 × 0,0023 × 200 = 7,82
II. Substance 0,50
Acide N/10 30cc soude N/10 13cc2 Na = 16,8 × 0,0023 × 200 = 7,73

DOSAGES D'AZOTE

I. Substance 0,2132 V = 25,8 t = 17 H_0 = 767,8 Az = 14,18
II. Substance 0,1934 V = 23,6 t = 18 H_0 = 765,2 Az = 14,13

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

I. Substance 0,3039 H^2O = 0,1642 CO^2 = 0,6249 H = 6,00 C = 56,05
II. Substance 0,2750 H^2O = 0,1437 CO^2 = 0,5635 H = 5,80 C = 55,87

Calculé pour le sodium benzène-azo-cyanacétate d'amyle :

Az = 14,04
H = 6,02
C = 56,18
Na = 7,69

Jusqu'à présent, les auteurs qui se sont occupés de la question qui fait l'objet de ce travail, ont décrit des combinaisons alcalines des éthers. Seul Uhlmann(1) a décrit pour ses composés nitrés, analogues à ceux que je prépare, des sels d'argent. Or, on sait que l'introduction des groupes AzO^2 dans les molécules imprime à celles-ci une fonction acide plus prononcée,

(1) Uhlmann, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXI, p. 217.

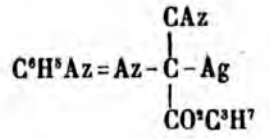
Digitized by Google

quand surtout les groupes AzO^2 se trouvent dans le voisinage d'un CH. Il en est de même pour d'autres groupements.

Il n'est donc pas surprenant d'après cela que Uhlmann ait pu obtenir des sels avec ses composés nitrés.

Il m'a paru intéressant de rechercher si les éthers que j'ai préparés se conduiraient de la même façon. Mes essais ont été faits avec le benzène-azo-cyanacétate de propyle dont j'ai pu obtenir les sels d'argent et de baryum.

Sel d'argent.

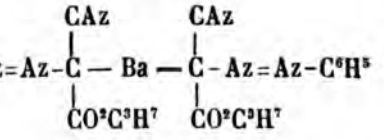


Pour obtenir ce sel, il suffit de dissoudre le sodium benzène-azo-cyanacétate de propyle dans l'eau, ajouter une solution de nitrate d'argent, laisser déposer, filtrer, essorer sur une plaque poreuse. La poudre d'abord jaune clair devient par dessiccation légèrement verdâtre.

L'argent a été dosé par simple calcination du sel dans un creuset et pesée

I. Substance	0,405	Ag = 0,1284	Ag °/₀ = 31,70
II. Substance	0,4583	Ag = 0,1462	Ag °/₀ = 31,98
	Théorie :	Ag = 31,96	

Baryum benzène-azo-cyanacétate de propyle.



5 grammes de sodium benzène-azo-cyanacétate de propyle ont été dissous dans l'eau, puis additionnés d'une solution aqueuse

Digitized by Google

d'azotate de baryte. Il ne se forme pas de précipité à la température ordinaire, mais il s'en forme un au bout de quelques minutes si l'on vient à chauffer.

Précipité cristallin léger et rosé.

La baryte y a été dosée par la méthode acidimétrique.

Substance 0,50

Acide N/10 20cc NaOH N/10 3cc Ba = 0,0068 × 17 × 200 = 23,12

Substance 0,50

Acide N/10 20cc NaOH N/10 3cc2 Ba = 0,0068 × 16,8 × 200 = 22,84

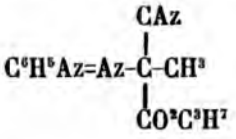
Théorie : Ba = 22,81

Digitized by Google

CHAPITRE V

Action des iodures alcooliques sur les benzène-azo-cyanacétates sodés.

Méthyl-benzène-azo-cyanacétate de propyle.



10 grammes de sodium benzène-azo-cyanacétate de propyle ont été dissous dans 50 grammes d'alcool propylique et additionnés de 100 grammes de benzène, puis de la quantité équivalente d'iodure de méthyle.

Le mélange d'abord limpide est chauffé au refrigérant ascendant pendant 4 heures. Le liquide surnageant le dépôt est évaporé à sec et repris par divers dissolvants.

Le produit ne cristallise pas et reste liquide, malgré l'application du froid produit par le mélange de glace et de sel marin. Un essai de distillation a montré que le produit se décomposait avant de distiller.

J'ai dû, dans ces circonstances, me borner à analyser le produit liquide obtenu en premier lieu par évaporation de la benzine et de l'alcool propylique.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,1719 V=25,8 t=21 H_0=764 Az=17,19
II. Substance 0,1753 V=26,5 t=21 H_0=764 Az=17,30

Digitized by Google

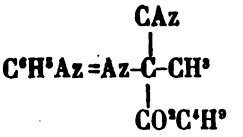
DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,2990 H^2O=0,1686 CO^2=0,6958 H=6,26 C=63,46
II. Substance 0,4089 H^2O=0,2293 CO^2=0,9544 H=6,23 C=63,65

Calculé pour le méthyl-benzène-azo-cyanacétate de propyle :

Az= 17,14
H = 6,12
C = 63,67

Méthyl-benzène-azo-cyanacétate de butyle.



Il s'obtient d'une façon analogue au précédent éther.

Il cristallise dans le benzène en petits cristaux prismatiques presque incolores, fondant à 69-70.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,2302 t=21 H_0=761,8 V=33,1 Az=16,33
II. Substance 0,1422 t=19 H_0=760,2 V=20,8 Az=16,64

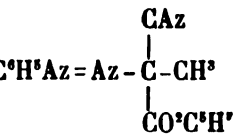
DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. 0,2396 H^2O=0,1369 CO^2=0,5580 H=6,35 C=64,72
II. 0,3048 H^2O=0,1842 CO^2=0,7249 H=6,71 C=64,85

Calculé pour le méthyl-benzène-azo-cyanacétate de butyle :

C=64,84 H=6,57 Az=16,22

Méthyl-benzène-azo-cyanacétate d'amyle.



La réaction des iodures alcooliques sur les sels de sodium

Digitized by Google

ne paraît pas dans les deux préparations précédentes avoir été complète si on examine la petite quantité de produit obtenu. L'excès de sel n'ayant pas réagi s'enlève du reste facilement puisqu'il est soluble dans l'eau.

Ce faible rendement m'a déterminé à essayer l'action de l'argent benzène-azo-cyanacétate d'amyle obtenu par précipitation entre une solution de nitrate d'argent et une solution alcaline de l'éther, sur l'iodure de méthyle. Il suffit de dissoudre l'iodure de méthyle dans la benzine, d'y verser le sel d'argent parfaitement sec et de chauffer au refrigérant à reflux. Au bout d'une heure, la réaction est terminée.

Il suffit de filtrer, évaporer le liquide qui abandonne un résidu fluide qui ne s'est pas solidifié et que je n'ai pas pu faire cristalliser.

Comme les autres éthers il se décompose quand on veut le soumettre à la distillation.

L'analyse a par suite été faite sur le produit de l'évaporation de la solution benzénique.

DOSAGES D'AZOTE

I. Substance 0,1413 V=19cc6 t=24 H_o=760,6 Az=15,27
II. Substance 0,2053 V=25cc3 t=19 H_o=761 Az=15,25

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

I. Substance 0,3172 H^2O=0,1905 CO^2=0,7597 C=65,31 H=6,66
II. Substance 0,3362 H^2O=0,2050 CO^2=0,8100 C=65,70 H=7,01

Calculé pour le méthyl-benzène-azo-cyanacétate d'amyle :

C =65,93
H = 6,95
Az=15,38

Digitized by Google

En résumé, ces quelques recherches me permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° Les cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle se conduisent vis-à-vis des chlorures de diazo-benzène, de diazo-para-toluène et ortho-toluène, comme leurs homologues inférieurs. Cette propriété m'a permis de préparer :

Les benzène-azo-cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle ;

Les para-toluène-azo-cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle ;

Les ortho-toluène-azo-cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle.

Ces corps se présentent chacun sous deux modifications isomères et aucun d'eux n'est doué du pouvoir rotatoire.

2° Les causes qui effectuent la transformation de l'éther α en éther β sont multiples. Outre celles énumérées par Krucheberg et M. Haller pour les homologues inférieurs, j'ai montré que pour les uns la simple fusion suffit, tandis que d'autres peuvent supporter une température bien supérieure à leur point de fusion sans éprouver de transformation. Certains liquides effectuent cette transformation.

J'ai signalé la benzine, l'éther de pétrole et même l'éther sulfurique.

3° Ces corps jouissent de propriétés nettement acides, ce qui est démontré par la production des sodiums benzène-azo-cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle, qui sont susceptibles de faire double décomposition avec un certain nombre de sels, ce qui m'a permis de préparer les combinaisons argentique et barytique de ces corps.

4° Ces éthers, bien qu'étant des acides faibles puisqu'ils sont séparés de leurs sels par l'action du gaz carbonique, donnent cependant des sels stables puisque les sels alcalins cristallisent dans l'eau et que les autres sels ne se décomposent pas au sein de cette dernière.

5° Les combinaisons salines de ces corps et plus particu-

Digitized by Google

lièrement le sel d'argent réagissent facilement sur les iodures alcooliques pour donner lieu à des corps que l'on peut regarder comme les éthers des premiers qui ont une fonction acide faible. Cette propriété m'a permis de préparer les méthyl-benzène-azo-cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle.

Bordeaux. — Impr. G. GOUNOUILHOU, rue Guiraude, 11.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

DE LA
SENSIBILITÉ ÉLECTRIQUE
DE LA PEAU

Recherches expérimentales sur les conditions physiques de son excitation et de son exploration

PAR LE Dr HENRY BORDIER

CHAPITRE Ier

La sensibilité peut être définie : la propriété que possèdent les corps vivants d'être impressionnés par une excitation extérieure et de réagir contre elle (1).

Cette propriété se rencontre, dans le règne animal, chez les êtres placés tout à fait au bas de l'échelle, chez ceux qui ne sont constitués que par une simple cellule. Si l'on touche une amibe avec une tige de verre trempée dans de l'acide acétique dilué, on la verra se ratatiner sur elle-même et faire rentrer dans sa masse les prolongements par lesquels elle s'était élargie; l'animal a cherché à se soustraire à l'action de l'acide, il a *senti* et *réagi*.

Mais il faut remarquer que chez ces êtres inférieurs tout est sensible; les fonctions ne sont pas localisées, les mêmes organes sont doués, pour ainsi dire, de fonctions cumulatives : en un mot, la division du travail n'existe pas.

(1) Voir Mathias-Duval, *Leçons sur la sensibilité*. Paris, 1881.

Digitized by Google

Chez les êtres plus élevés, au contraire, ce n'est plus tout l'organisme qui se contracte, comme chez l'amibe, mais ce sont des parties souvent très éloignées de la région périphérique excitée qui réagissent.

Ce transport de l'excitation partie de l'extérieur vers les organes qui reçoivent les impressions et qui distribuent les différents modes de réaction sensitive a lieu, chez les êtres un peu élevés dans la série animale, grâce au système nerveux.

Toute sensation exige le concours de trois facteurs : 1° une impression périphérique; 2° la conduction de cette impression; 3° sa réception centrale.

I. — S'il n'est pas absolument nécessaire, pour que l'impression sensitive ait lieu, que l'excitation soit portée tout à fait à la périphérie d'un nerf, il faut remarquer qu'une excitation est d'autant plus efficace qu'elle a lieu plus près de l'extrémité du nerf sensible. *A priori,* c'est évidemment le contraire que l'on pourrait croire.

Les extrémités nerveuses constituent les appareils terminaux des organes des sens (corpuscules du tact, cellules olfactives, cônes et bâtonnets de la rétine, etc.). Quelle que soit la nature de l'excitant, les mêmes doses d'excitation produisent un effet beaucoup plus considérable lorsqu'elles atteignent l'appareil terminal que lorsqu'elles sont portées sur l'appareil conducteur.

II. — L'impression une fois produite est conduite par le nerf sensitif jusqu'au centre, c'est-à-dire jusqu'au cerveau.

On peut se demander ce que conduit le nerf. Est-ce l'excitant lui-même qui est conduit? Est-ce tantôt de la lumière, tantôt de la chaleur, tantôt de l'électricité, etc.?

Une telle opinion serait évidemment absurde. Le nerf ne conduit pas l'agent qui l'a impressionné. On a voulu assimiler l'influx nerveux à un courant électrique et on a pensé que le nerf conduisait, après avoir été excité, du fluide électrique.

En plus des nombreuses réfutations qu'il est facile de faire à une telle hypothèse, il faut se reporter à ce que nous venons de dire précédemment : si c'était de l'électricité que conduit

Digitized by Google

le nerf, il en résulterait que lors de l'*excitation électrique* d'un nerf, ce nerf conduirait l'*agent même* qui l'a impressionné; ce qui est contraire à ce que nous avons admis.

Nous croyons que le nerf conduit quelque chose qui n'est ni du fluide nerveux, ni du courant nerveux, mais bien de l'*énergie physiologique*.

Cette forme de l'énergie, dont on ne parle pas, doit exister cependant au même titre que les autres formes de l'énergie (mécanique, électrique, calorifique, etc.). *Le nerf sert simplement à faire un transport d'énergie à distance :* l'énergie produite par l'excitant (mécanique, calorifique, électrique, etc.) est transmise au cerveau par le nerf et ses terminaisons sensibles (corpuscules du tact, cellules olfactives, cônes rétiniens, fibres de Corti, etc.). C'est le filet nerveux qui sert d'*intermédiaire* pour transmettre l'énergie depuis la terminaison sensible jusqu'aux centres nerveux : le nerf est pour ainsi dire le *dépositaire* de cette énergie; l'excitant la lui confie, et il la restitue au cerveau.

III. — La réception des impressions nerveuses par les centres est un phénomène plus ou moins mystérieux en vertu duquel ce qui a été conduit par le nerf sensitif arrive à l'axe gris. Il peut alors se produire deux choses : ou bien l'énergie transmise par le nerf se propage tout le long de l'axe jusqu'au cerveau, et dans ce cas il y a *perception avec conscience,* ou bien la propagation s'arrête dans l'axe gris et s'y localise, en donnant lieu à des *actes réflexes.* Laissons de côté les actes réflexes pour ne considérer que les actes de perception consciente.

La production d'une sensation, c'est-à-dire la réception d'une excitation périphérique par le cerveau, est donc le résultat d'une transformation d'énergie; cette transformation, comme toutes celles qui se passent dans les corps inanimés, n'est pas instantanée : il faut un certain temps pour qu'elle ait lieu. Ce temps est ce qu'on appelle le *temps physiologique des perceptions:* c'est l'espace qui s'écoule entre la production d'une excitation périphérique et la réaction par laquelle nous manifestons l'existence d'une perception.

Digitized by Google

Plusieurs physiologistes ont cherché à déterminer la valeur de ce temps physiologique.

Cette durée varie suivant que le phénomène est ou n'est pas prévu. Voici quelques chiffres obtenus par Jaager :

Ouïe (bruit attendu)	0	seconde	18
Ouïe (bruit inattendu)	0	—	25
Vue (étincelle électrique attendue)	0	—	184
Vue (étincelle inattendue)	0	—	356
Tact (côté excité connu d'avance)	0	—	204
Tact (côté inconnu)	0	—	272

On pourrait peut-être faire une objection concernant l'existence du temps physiologique et se demander si les différentes durées observées sont vraiment cérébrales, ou bien s'il ne s'agit pas là du temps nécessaire à l'ébranlement des organes périphériques? Il suffit de remarquer, pour être convaincu que ce temps est en grande partie cérébral, que *sa durée est abrégée par l'attention*.

On peut donc affirmer, avec le professeur Mathias-Duval, que la perception cérébrale est le résultat d'une transformation d'énergie et qu'elle est du domaine physico-chimique.

Une question qui mérite d'être examinée avec soin, au point de vue de la sensibilité électrique, c'est le *souvenir des sensations* ou des différentes intensités d'une même espèce de sensations. Peu de recherches ont été faites sur ce sujet. Cependant, le professeur Beaunis (1) a pu obtenir quelques résultats intéressants : il a reconnu que le souvenir d'une sensation ne s'affaiblit pas peu à peu par dégradations successives, mais bien brusquement, tout d'un coup; il fait pour ainsi dire le plongeon dans la conscience. Il y a, sous ce rapport, une corrélation remarquable avec ce qui se passe dans l'acte inverse, c'est-à-dire quand un mot ou un nom oublié reparaît dans le souvenir. Le mécanisme de la disparition du souvenir

(1) *Recherches sur la Mémoire des sensations* (*Revue philosophique*, 1888).

Digitized by Google

et celui de sa réapparition paraissent identiques, pour ce qui concerne la soudaineté du phénomène. On pourrait, d'après cet auteur, distinguer trois phases dans la disparition du souvenir d'une sensation : dans une première phase, le souvenir est conscient (phase du souvenir conscient); dans une deuxième phase, le souvenir conscient n'existe plus (phase du souvenir inconscient); enfin, dans une troisième phase, le souvenir conscient et le souvenir inconscient ont tous deux disparu (phase d'oubli total).

Il y aurait, d'après cela, une mémoire inconsciente ou organique et une mémoire consciente ou psychique qui se superpose à la première, mais qui doit en être séparée. La mémoire organique aurait probablement son siège dans les régions inférieures de l'encéphale (moelle allongée), tandis que la mémoire psychique se localiserait dans les hémisphères cérébraux.

D'après les résultats du professeur Beaunis, on voit combien il est difficile, pour ne pas dire impossible, de reproduire à des moments successifs une même sensation. Dans le cas de la sensibilité électrique, en particulier, on ne peut pas étudier l'influence d'une des circonstances intervenant dans un phénomène en cherchant à obtenir une sensation donnée, comme l'a fait cependant Boudet de Pâris dans la détermination de l'influence de la densité électrique.

Il existe, au contraire, une sensation spéciale, remarquable, qui peut rendre de grands services dans l'étude des différentes sensibilités, et de la sensibilité électrique de la peau notamment, c'est la sensation qui a reçu le nom de *limite de l'excitation* ou de *minimum perceptible* ou encore de *seuil de l'excitation* (Reizschwelle).

Cette sensation remarquable est d'un emploi précieux dans l'étude des phénomènes sensitifs, en général. C'est celle qui a été choisie pour l'appréciation des différentes acuités (visuelle, auditive, gustative, etc.). La détermination de l'acuité visuelle, par exemple, se fait en plaçant le sujet à une très grande

Digitized by Google

distance d'une ligne de caractères et en faisant approcher le sujet jusqu'à ce qu'il *commence* à pouvoir distinguer les lettres visées. C'est donc bien la limite de l'excitation, la sensation minima, qui est utilisée pour cette mesure.

Pour l'acuité auditive, la même méthode est encore employée.

Dans l'appréciation de la sensibilité gustative, on cherche aussi pour une substance donnée quelle est la proportion qui produit la *sensation initiale* gustative : MM. Gley et Richet (1) ont trouvé que la quantité de strychnine correspondant au seuil de l'excitation gustative est de $0^{gr}000003$.

Si nous sommes incapables de mesurer nos sensations, par suite du défaut de mémoire sensitive, si nous ne pouvons pas dire avec certitude que telle sensation est égale à telle autre, il nous est au contraire facile de reconnaître le moment du seuil de l'excitation, et de noter l'instant précis où une sensation débute.

Dans le cas de la sensibilité électrique en particulier (que nous sommes maîtres d'exciter d'une façon aussi lente que nous voulons, en faisant croître l'intensité de l'excitation, très doucement, à partir de zéro), le moment où la sensation *minima* se produit peut se déterminer avec une précision remarquable. Ce *minimum perceptible*, cette limite inférieure de l'excitation, constitue un excellent moyen d'étude de la sensibilité. Aussi, dans les recherches expérimentales contenues dans ce mémoire trouvera-t-on souvent mentionné le moment d'apparition de la sensation produite par les différentes formes de courant. Grâce au choix du minimum perceptible, nous avons pu étudier l'influence d'un assez grand nombre de conditions physiques sur la sensibilité électrique de la peau.

Pour terminer cet aperçu sur la sensibilité en général, nous rappellerons la loi psycho-physique de Fechner : *la sensation croît comme le logarithme de l'excitation ;* ce qui veut dire que lorsque l'excitation croît suivant une progression géométrique

(1) Société de Biologie, 1885.

Digitized by Google

1, 2, 4, 8..., la sensation croît suivant une progression arithmétique 1, 2, 3, 4...

Cette loi de Fechner (qui n'est pas admise par tous les physiologistes) n'est plus vraie au delà d'une certaine intensité d'excitation qu'on pourrait appeler la *limite supérieure* ou *maximum d'excitation*. A partir de ce moment, en effet, la sensation change de caractère et se transforme en douleur; mais si la limite inférieure, le seuil de l'excitation, est facile à déterminer, il n'en est pas de même de la limite supérieure. Il est bien malaisé, pour ne pas dire impossible, de reconnaître le moment précis où une sensation est ou n'est pas douloureuse.

Après avoir examiné les circonstances qui accompagnent les phénomènes sensitifs en général, nous devons indiquer maintenant les différents organes qui donnent à la peau sa sensibilité.

On trouve d'abord dans l'épiderme des terminaisons nerveuses, découvertes par Langherans en 1868; ces filets nerveux intra-épidermiques s'échappent du réseau nerveux du derme à l'état de cylindraxes nus, et cheminent dans la couche de Malpighi. Après un trajet plus ou moins sinueux, pendant lequel elles s'anastomosent et se divisent, elles se terminent par des boutons au-dessous de la couche granuleuse.

Ces terminaisons nerveuses sont les seules que l'on trouve dans l'épiderme; elles sont importantes pour le sujet que nous traitons, car ce sont elles qui sont les premières soumises à l'action du courant électrique.

Les terminaisons nerveuses intra-dermiques sont connues sous le nom de corpuscules du tact ou *corpuscules de Meissner;* on les rencontre exclusivement aux extrémités terminales des membres, sur la main et le pied; ils sont olivaires et remplissent presque complètement les papilles qui les contiennent. Ils mesurent en moyenne 150 μ de longueur sur 40 μ de diamètre; on peut les comparer à une toupie sur laquelle serait enroulée une ficelle. Le cylindraxe s'enroule en effet autour d'une substance granuleuse possédant un noyau et se dilate ensuite en pénétrant dans son intérieur.

Digitized by Google

Une forme plus élémentaire se rencontre dans la conjonctive (corpuscules de Krause); le cylindraxe y entoure seulement une ou deux fois la substance granuleuse et ne forme quelquefois même qu'une simple boucle.

Sous le derme, et particulièrement dans le tissu graisseux du fascia superficialis, on trouve les *corpuscules de Pacini*. Ce sont des corps ovalaires visibles à l'œil nu et que, lorsqu'on dissèque dans la paume de la main les artères et les nerfs collatéraux, on rencontre abondamment sous la forme de grumeaux d'aspect graisseux, glissant sous la pince comme des noyaux de cerise qu'on chercherait à saisir. Ces corpuscules sont constitués par une série de membranes emboîtées les unes dans les autres; les plus gros mesurent 4 millimètres et les plus petits 1 millimètre de long. Suivant leur grosseur, ils possèdent de 20 à 60 capsules enveloppantes qui circonscrivent une cavité paraissant contenir une partie liquide dans laquelle le cylindraxe se ramifie pour se terminer en une sorte de bouton qui présente un certain nombre de ramifications; chacune de ces ramifications se termine par un petit renflement.

Ces corpuscules de Pacini n'appartiennent pas exclusivement aux nerfs de la peau; on les trouve aussi sur le trajet des nerfs intercostaux, sur les nerfs articulaires, sur les nerfs des os et jusque dans le mésentère, où ils atteignent parfois leur plus haut degré de développement.

Ainsi, nous voyons que les nerfs ou terminaisons nerveuses chargées d'assurer la sensibilité de la peau sont au nombre de trois catégories : les corpuscules de Pacini, les corpuscules de Meissner et les terminaisons intra-épidermiques.

Demandons-nous maintenant quel est le rôle physiologique qui revient à chacune de ces modalités terminales. Les sensations que ces nerfs sont chargés de nous révéler sont-elles indépendantes les unes des autres ou, au contraire, ces diverses terminaisons nous procurent-elles indifféremment une sensation quelconque?

Digitized by Google

L'étude physiologique nous montre que chaque terminaison nerveuse répond à une sensibilité propre.

Quel est le rôle des corpuscules de Pacini? La distribution anatomique de ces corpuscules et l'expérimentation prouvent que ces corpuscules sont destinés à nous donner les *sensations de pression*. La sensation de pression s'apprécie surtout quand le membre est immobile et repose sur un plan horizontal; si on se couche horizontalement et si on dépose sur le front divers poids, on peut distinguer, d'après Weber, ceux qui ne diffèrent que de 1/30. Le front est la région la plus sensible à la pression. La paroi abdominale l'est également d'une façon remarquable; on le constate d'une façon évidente dans certains cas de maladies.

L'avant-bras est également très bien doué sous le rapport de la sensation de pression. Or, nous avons vu que les corpuscules de Pacini se trouvent sur les nerfs intercostaux, sur les nerfs collatéraux des doigts; on les rencontre en grande abondance au niveau des nerfs articulaires où ils donnent la sensation des mouvements de déplacement des articulations, dans la plante des pieds où, par leur présence en cet endroit, nous pouvons juger, même à travers d'épaisses semelles, de la nature ou de l'élasticité du sol et guider ainsi notre marche d'après les sensations perçues.

Enfin, on les trouve bien répandus sur les nerfs du mésentère et de l'épiploon, et on connaît l'extrême sensibilité de l'abdomen à la pression. Le corpuscule de Pacini paraît donc préposé à la sensibilité à la pression; c'est ce que l'on admet généralement.

Les corpuscules de Meissner s'appellent, à cause de la fonction dont ils sont chargés, corpuscules du tact; ce sont eux, en effet, qui sont chargés de donner à la peau sa sensibilité au toucher : plus le tact est délicat dans une région cutanée, et plus les corpuscules de Meissner sont nombreux et développés.

Dans le cas des excitations électriques de la peau, on doit se demander quelles sont les terminaisons que le courant appliqué, qu'il soit galvanique, faradique ou statique, impressionne.

Digitized by Google

Il est difficile de se prononcer avant d'avoir exposé les recherches que nous avons faites pour arriver à savoir si la sensation est due à une élévation de température ou à une action chimique siégeant au niveau des électrodes, ou au courant lui-même; mais d'ores et déjà il est permis de penser que la sensibilité électrique de la peau est due à l'excitation de tous les filets nerveux terminaux.

Les lignes de flux du courant enlacent, pour ainsi dire, tout le réseau sensitif de la peau, et il est difficile d'admettre que toutes ces terminaisons sensitives soient excitées. L'excitant électrique est, en effet, le plus puissant de tous, c'est pourquoi son emploi est précieux pour interroger la sensibilité de la peau. Quel que soit l'excitant, les sensations accusées par les nerfs cutanés se transforment en *douleur* si l'excitation devient relativement forte.

Lorsque l'excitation électrique est faible, lorsque, faisant croître très lentement l'intensité du courant, on arrive à *sentir* le début de l'excitation, il est permis de penser que ce sont les *filets intra-épidermiques qui sont impressionnés*. La répartition de ces prolongements intra-épidermiques est bien différente de celle des corpuscules du tact ou de celle des corpuscules de Pacini; ces prolongements existent dans toute la surface épidermique. Or, lorsque l'excitation électrique est portée sur un point quelconque du corps, l'impression a lieu aussitôt. Si les terminaisons nerveuses de Meissner ou de Pacini étaient seules réceptrices de cette impression, nous ne devrions que très faiblement sentir l'application du courant dans les points où ces terminaisons sont ou absentes ou en très petit nombre. Puisque nous sentons aussi bien le passage des différentes formes du courant en un point de la peau que dans tel autre, nous pouvons admettre que les organes sensibles sont précisément les filets intra-épidermiques de Langherans qui, eux, se trouvent partout.

Lorsque l'intensité du courant a une certaine valeur et que l'excitation est forte, alors toutes les terminaisons sensibles

Digitized by Google

sont impressionnées; c'est ce qui permet d'expliquer pourquoi la sensibilité électrique des différentes régions de la peau n'est pas la même, pourquoi cette sensibilité est plus grande à la face, à l'avant-bras, etc.

Nous admettrons donc que, dans le cas d'un courant électrique faible produisant le commencement de la sensation, les nerfs sensibles impressionnés sont les filets intra-épidermiques, et que, dans le cas d'un courant fort, tous les nerfs sensibles de la peau sont impressionnés. Il y aurait ainsi une différence très nette, au point de vue des organes sensibles, entre l'excitant électrique et les autres excitants (température, pression, toucher).

La peau étant l'enveloppe du corps, toutes les applications électriques et électrothérapiques possibles ne peuvent être faites sans agir d'abord sur l'organe de recouvrement. Or, comme nous venons de le voir, les nerfs de sensibilité sont principalement répandus dans ce tégument; il en résulte que l'intensité que l'on veut donner à un courant électrique quelconque dépend, en première ligne, de la sensation plus ou moins douloureuse éprouvée par le malade au niveau des électrodes, c'est-à-dire au niveau de la peau. En d'autres termes, le courant électrique, quelle que soit la forme sous laquelle on le considère, ne peut agir sur les organes profonds (muscles, nerfs, etc.) qu'après avoir agi d'abord sur la peau et sur ses terminaisons nerveuses. Or, les effets thérapeutiques des courants dépendent surtout de la dose d'énergie que l'on peut faire pénétrer dans l'organe malade; cette quantité d'énergie, pour atteindre des parties profondes, comme la moelle, doit être la plus grande possible. Si la sensibilité de la peau est peu excitée, on pourra employer un courant très intense; mais si, au contraire, les conditions multiples qui rendent l'application du courant peu douloureuse sont mal remplies, on ne pourra employer qu'un courant très faible, trop faible souvent pour produire des effets thérapeutiques réels.

Digitized by Google

La sensibilité électrique de la peau est donc, on le comprend aisément, un des éléments les plus importants à considérer en électrothérapie.

La recherche des conditions qui entrent dans son excitation, l'étude de la genèse, pour ainsi dire, des phénomènes sensitifs de la peau, l'ensemble des procédés capables de rendre cette sensibilité aussi faible que possible, enfin la recherche des meilleures méthodes de son exploration, telles sont les questions que nous nous sommes posées et que nous avons essayé de résoudre.

Les cinq modes d'électrisation employés actuellement sont : 1° les courants galvaniques; 2° les courants faradiques; 3° les courants sinusoïdaux; 4° la franklinisation; 5° les courants de haute fréquence.

La sensibilité de la peau étant affectée d'une manière différente par chacune de ces cinq formes de courant, il est indispensable d'étudier séparément et successivement l'action de chaque forme sur les nerfs sensitifs cutanés. Nous allons faire cette étude dans l'ordre que nous venons d'indiquer.

Digitized by Google

CHAPITRE II

I. — Courants galvaniques.

Dans toutes les expériences que nous avons pu faire en étudiant la sensibilité électrique de la peau, nous avons toujours employé la *méthode monopolaire*, et non pas la méthode de la direction du courant (ascendant ou descendant). La méthode monopolaire est la seule méthode de recherches applicable : on sait qu'elle consiste à étudier la manière dont agissent, sur les différents organes, les deux pôles considérés isolément. Il y a, par conséquent, dans chaque cas, une *électrode active* qui est tantôt positive, tantôt négative, et une électrode de surface plus grande appelée *électrode indifférente*.

Demandons-nous quel est l'effet sensitif que produit sur la peau l'application du courant galvanique. Cet effet est lié d'abord à l'intensité du courant; suivant cette intensité, l'électrode active produit aux points de contact avec la peau une sensation de fourmillement, de chaleur, de rougeur, et même un exanthème quand le contact est prolongé assez longtemps.

La sensation est continue, comme le courant lui-même, elle est picotante; elle donne l'impression d'une chaleur qui, si l'intensité est suffisante, se convertit en une brûlure uniforme pouvant causer les douleurs les plus vives. Il faut noter que lorsque l'intensité du courant est assez grande par rapport à la surface de l'électrode, c'est-à-dire lorsque la densité électrique acquiert une certaine valeur, les excitations sensibles se manifestent non seulement sur l'endroit de la peau immédiatement recouvert par l'électrode active, mais aussi dans la

Digitized by Google

région de distribution du nerf cutané, dont les terminaisons assurent la sensibilité à la peau et dont le tronc tombe en quelque point sous la surface de l'électrode.

La sensation de chaleur et de brûlure se produit parfois sans traces de rougeur, de même aussi qu'il y a souvent rougeur sans sensation de chaleur et de brûlure. Il n'est pas douteux que la sensation de brûlure, de même que celle du fourmillement et de la douleur, naît de l'excitation des nerfs sensitifs et non d'une dilatation des vaisseaux sanguins, qui ne produit que la rougeur.

Dans certaines affections, comme dans le tabes, on constate quelquefois que l'application de courants très intenses et très douloureux provoque à peine une rougeur de la peau. Ce phénomène tient probablement à ce que les nerfs sensitifs cutanés sont très émoussés et que la sensibilité électrique est diminuée, comme la sensibilité au contact et à la piqûre. En plus de la rougeur que prend habituellement la peau sous l'action du courant galvanique, on voit se produire la chair de poule, c'est-à-dire la proéminence en forme de cônes des follicules pileux; cette chair de poule se transforme, si le courant est assez fort, en une véritable éruption formée par des vésicules, des papules ou des plaques saillantes très prononcées. Après plusieurs applications du courant en un même point, on constate un épaississement de l'épiderme, et plus tard une desquamation légère qui produit un prurit assez intense.

La sensation que nous venons de décrire produite sur la peau par le courant galvanique, n'est pas toujours la même; ainsi Ritter (1) prétend que parfois on éprouve à l'un des pôles une sensation de froid à la peau

Eckhard dit que « les douleurs sont ressenties non seulement au point d'entrée et de sortie du courant, mais encore dans les articulations, dès qu'on enferme le corps humain dans des piles voltaïques formées par un grand nombre d'élé-

(1) Remak, *Galvanothérapie*, p. 41.

Digitized by Google

ments ». Il est probable que cet auteur veut parler des articulations des doigts lorsqu'on ferme, à l'aide de deux doigts voisins, par exemple, le circuit d'une pile énergique.

D'après Landois, l'excitation sensitive de la peau par les courants galvaniques provoque des sensations différentes dans des points différents, très circonscrits de la peau : « En un point, elle ne donne lieu qu'à la douleur; en un autre, à une sensation de froid; à un troisième, à une sensation de chaud; à un quatrième, à une sensation de pression (1). »

Nous n'avons jamais remarqué une telle différence et une telle variété de sensations, bien que nous ayons eu à maintes reprises l'occasion de porter les électrodes sur tous les points de notre corps.

Pour Duchenne de Boulogne, le courant galvanique est moins douloureux que le courant faradique rapidement interrompu, et pour lui « 120 éléments Bunsen donnent à peu près la même sensation à l'ouverture que 20 éléments à la fermeture » (2). Remak ajoute (3), assez malicieusement d'ailleurs, qu'il faut croire que la batterie se trouvait en bien mauvais état, car il ne peut comprendre « que cet électricien ait un derme si épais ou les nerfs si peu sensibles pour pouvoir supporter un pareil courant » !

Les sensations produites par le pôle positif et par le pôle négatif sont bien différentes. Avec l'ancienne méthode, qui ne considérait que la direction du courant, la différence des deux pôles était difficile à constater, et on ne s'en préoccupait pas beaucoup. C'est Grapengiesser qui a, le premier, insisté sur ces différences qualitatives : « Dans toutes les conditions, dit-il, aussi bien au moment que pendant la fermeture de la chaîne, le pôle zinc a une plus forte action. »

Remak confirme l'opinion de Grapengiesser sur la prédomi-

---

(1) Landois, *Traité de Physiologie*, t. IV, p. 913.
(2) Duchenne de Boulogne, *De l'Électrisation localisée*, p. 16.
(3) Remak, *loc. cit.*

Digitized by Google

nance du pôle négatif. Voici ce qu'il écrit : « Si l'on applique les deux électrodes sur deux points qu'on peut supposer égaux par rapport à l'épaisseur de l'épiderme et à l'excitabilité de l'expansion nerveuse, l'application des électrodes étant prolongée, les malades désignent le pôle zinc comme étant le plus douloureux; et lorsqu'on enlève les électrodes, les altérations de la peau au pôle zinc confirment pleinement ces données. »

La sensation du pôle négatif est celle d'une brûlure comme celle que produit la farine de moutarde ou un sinapisme, tandis que, à intensité égale, la sensation du pôle positif est celle d'un picotement particulier se distinguant, avec un peu d'habitude, de la sensation obtenue par le pôle négatif.

Nous devons maintenant nous demander à quoi est due la sensation particulière produite à chaque pôle par le courant galvanique, et par quel mécanisme a lieu cette sensation.

Boudet de Pâris a cherché à expliquer le sentiment de chaleur au point d'application de l'électrode, par la transformation de l'énergie électrique en énergie calorifique; il s'est demandé si la loi de Joule ne permettrait pas d'expliquer cette sensation par la quantité de chaleur libérée par le courant. L'épiderme, comme on sait, possède une grande résistance : il ressemble, au point de vue électrique, à un vernis recouvrant tout le corps humain. Le courant arrivant au corps par les électrodes a donc à vaincre une grande résistance. Or, d'après la loi de Joule, la quantité de chaleur qui apparaît dans un conducteur dont la résistance est R, s'exprime par la formule

$$Q = K \times R \times I^2 \times t$$

pour une intensité donnée, la quantité de chaleur est proportionnelle à la résistance du conducteur.

Boudet de Pâris a essayé d'appliquer cette loi au corps humain traversé par un courant d'intensité connue; il admet, avec Dubois-Reymond, que la résistance de l'épiderme est égale aux 4/5 de la résistance totale du corps. Pour une surface donnée des électrodes, si la résistance totale comprise

Digitized by Google

entre ces électrodes est de 1,000 ohms, la résistance de l'épiderme seul est de

$$1{,}000 \times \frac{4}{5} = 800\ \omega.$$

Dans ces conditions, un courant de 20 mA. produit, après un quart d'heure, une quantité de chaleur de 84,9 calories-gramme-degré pour 1,000 ohms, ce qui fait 67,92 calories pour les 800 ohms de l'épiderme. Si cette quantité de chaleur se répartit également aux deux électrodes, il reste 34 calories pour chacune d'elles; on pourrait, d'après cela, calculer le nombre de degrés dont la température doit s'élever, si l'on connaissait le poids de l'eau imbibant les électrodes. Boudet de Pâris admet que chaque électrode retient 20 grammes d'eau. Ce nombre est bien variable et il dépend de bien des conditions; en faisant le calcul, on trouve comme élévation de température 1°,7. Ainsi, en admettant ce qui précède, un courant de 20 mA. élève la température de l'épiderme recouvert par les électrodes de 1°,7, après un quart d'heure.

Boudet de Pâris a tenté de vérifier par l'expérience ce que le calcul indique. Pour cela, il a placé un thermomètre entre l'électrode et la peau, et avec un courant de 22 mA. il a trouvé après un quart d'heure que son thermomètre marquait 1°,4 de plus qu'avant le passage du courant.

Il y a lieu de se demander si cette méthode de détermination des températures est bien exacte : on comprend, en effet, combien il doit être difficile d'appliquer exactement une électrode sur la peau lorsqu'il y a au-dessous d'elle un réservoir thermométrique; la surface cutanée recouverte est nécessairement diminuée dans ces conditions. De plus, la dimension de l'électrode utilisée par cet auteur n'est pas mentionnée; le signe du pôle de cette électrode n'est pas non plus indiqué. Enfin, nous ne croyons pas qu'il soit possible d'appliquer le calcul et les résultats qu'il fournit à un conducteur doué de vie comme le corps humain. Les phénomènes se compli-

Digitized by Google

quent immédiatement par suite des phénomènes circulatoires et des actions vaso-motrices.

Il n'y a, par conséquent, que l'expérience qui puisse fournir des indications exactes sur l'effet thermique cutané produit par le passage du courant galvanique, et, dans ces expériences, il est indispensable de tenir compte du signe de l'électrode dont on étudie l'action sur la température locale de la région soumise à l'électrisation.

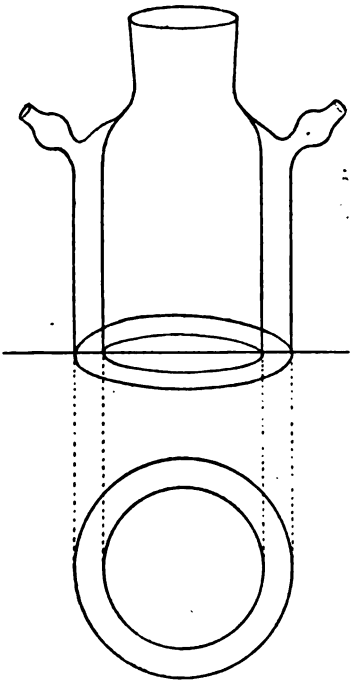


Fig. 1. — Cupule-électrode du prof. Bergonié.

L'expérience que nous venons de mentionner (1) est, croyons-nous, la seule qui ait été faite sur l'homme, sur cette question intéressante (2). Aussi avons-nous entrepris des recherches méthodiques dans ce sens, afin d'avoir quelques renseignements sur le mécanisme de la sensibilité électrique de la peau par les courants galvaniques.

Nous avons pensé à employer l'électrode particulière imaginée par M. le professeur Bergonié et présentée par lui à la Société d'Anatomie et de Physiologie de Bordeaux.

Elle se compose (*fig.* 1) de deux cylindres concentriques en verre et soudés à leur partie supérieure ; le premier cylindre est prolongé par un goulot où l'on peut fixer un bouchon destiné

(1) Boudet de Pâris, *Revue générale de médecine*, 1882, p. 261.

(2) M. Lecercle s'est occupé récemment (Académie des Sciences, séance du 24 juin 1895) de la modification de la température cutanée du lapin ; mais il n'a étudié que ce qui se passe entre les électrodes et non pas la modification apportée par le passage d'un courant galvanique dans la température de la peau située au-dessous des électrodes.

Digitized by Google

à maintenir différentes tiges; le cylindre extérieur, qui forme un manchon au premier, porte deux tubulures qui permettent de produire un vide partiel dans l'espace annulaire compris entre les deux cylindres. La partie inférieure de ces cylindres de verre est bien rodée et peut s'appliquer exactement sur une région quelconque du corps. Si l'on place un liquide dans la cupule intérieure, ce liquide repose sur la peau et peut amener le courant dans cette région. Si l'on place, comme l'a fait M. Bergonié, une solution de NaCl à 7 0/00 dans cette cupule et que l'on fasse passer dans le bouchon une tige d'argent terminée par un disque recouvert de chlorure d'argent fondu, on réalise une électrode impolarisable comme celle de d'Arsonval pour l'électro-physiologie. Par cette disposition, on voit que l'on a une véritable électrode liquide très commode pour le genre de recherches que nous nous sommes proposées.

Les expériences de Boudet de Pâris, comme on l'a vu, ne tenaient aucun compte du signe du pôle appliqué sur la peau. Nous en avons toujours tenu grand compte, au contraire, et les résultats obtenus prouvent que cette précaution est utile à prendre.

On attendait, avant de faire passer le courant, que la température soit bien stationnaire; dans ces conditions, la fixité de la colonne mercurielle est très lente à se produire : il faut plus d'une heure. On faisait alors commencer le courant, et la variation thermométrique était notée avec soin.

1re Expérience. — Électrode liquide *négative* fixée sur l'avant-bras. Température initiale, 31°.

Intensité du courant, 6,5 mA. Durée, 8 minutes :

1re	minute	31°
2e	—	31
3e	—	31,05
4e	—	31,1
5e	—	31,2
6e	—	31,25
7e	—	31,3
8e	—	31,4

Accroissement de la température, 0°,4.

Digitized by Google

Pour pouvoir comparer entre elles les ascensions thermométriques et leur marche, il était utile de faire une expérience avec le pôle positif en employant la même intensité et en notant, toutes les minutes, la température.

2e Expérience. — Pôle *positif* actif. Température initiale, 32°,2.

Intensité, 6,5 mA. Durée, 8 minutes :

1re minute.....	32°05
2e —	32,1
3e —	32,2
4e —	32,35
5e —	32,4
6e —	32,6
7e —	32,75
8e —	32,8

L'élévation est ici de 0°,6; on voit par ce tableau que l'élévation s'est faite aussitôt la fermeture du courant, contrairement à ce qui s'était passé avec le pôle négatif.

Devant ces résultats, il était permis de se demander si la marche ascensionnelle, différente pour les deux pôles, était due à un phénomène purement physique, ou bien à un phénomène biologique résultant d'actions vaso-motrices ou autres.

Nous avons été ainsi amené à faire des expériences en opérant sur un corps inerte. Pour cela, nous avons remplacé les tissus par des couches de papier buvard : sur une électrode ordinaire, nous avons mis un paquet de papier buvard formé de vingt feuilles. Le tout étant bien humecté, nous avons placé par-dessus notre cupule contenant de l'eau à la température ambiante; en exerçant une pression suffisante, on obtient une fermeture hermétique pendant la durée de l'expérience.

Dans ces conditions, voici les chiffres obtenus :

Pôle positif. Température initiale, 20°,7.

Intensité du courant, 6,5 mA. Durée, 5 minutes :

1re minute.....	20°8
2e —	20,9
3e —	21,1
4e —	21,2
5e —	21,3

Digitized by Google

Élévation de la température, 0°,6. On remarquera que l'ascension du thermomètre s'est faite régulièrement et d'une façon continue.

Pôle négatif. Température initiale, 20°,8.

Intensité, 6,5 mA. Durée, 5 minutes :

1re minute	.....	20°9
2e —	.....	21
3e —	.....	21,2
4e —	.....	21,3
5e —	.....	21,4

L'élévation de température est encore de 0°,6, et l'on peut voir que la marche ascensionnelle est exactement la même qu'avec le pôle positif. Ce résultat n'a rien de surprenant, car l'accroissement de température constaté ici est régi par la loi de Joule, et l'on sait que les effets calorifiques des courants sont indépendants du sens de ces courants.

Quoi qu'il en soit, ces expériences permettent de penser que les phénomènes circulatoires interviennent, pour une certaine part, dans l'accroissement de température constaté précédemment, lorsque la cupule est placée sur la peau.

Nous avons continué alors nos recherches dans ce sens, et nous nous sommes demandé, l'eau étant mauvaise conductrice, s'il n'y avait pas avantage à la remplacer dans notre cupule par un liquide bon conducteur : nous lui avons, en effet, substitué du mercure. La résistance de ce métal, sous la petite épaisseur présentée, était évidemment négligeable : il ne pouvait donc pas y avoir apparition de chaleur sensible par suite de cette très faible résistance.

Enfin, la conductibilité du mercure pour la chaleur était une considération importante au point de vue des indications fournies par le thermomètre. L'inconvénient de l'emploi du mercure à la place de l'eau, c'est la vive douleur que produit le courant lorsque l'électrode appliquée sur la peau est métallique ; aussi on ne peut employer que de faibles intensités.

La cupule étant fixée sur l'avant-bras du sujet, on la remplit

Digitized by Google

de mercure ; par le bouchon passent le thermomètre et le charbon qui plongent dans le mercure. Lorsque la température est bien stationnaire, on relie le charbon au fil conducteur à l'aide d'un serre-fil.

Expérience avec le *pôle négatif actif*. Température initiale, 30°,8.

Intensité, 2,5 mA. Durée, 5 minutes :

1re	minute	30°8
2e	—	30,9
3e	—	31
4e	—	31,15
5e	—	31,2

La colonne thermométrique s'est élevée de 0°,4 ; l'ascension s'est faite lentement et n'a commencé que vers la deuxième minute. Le sujet a éprouvé une vive brûlure au niveau de l'électrode de mercure et il s'est formé de petites phlyctènes.

Expérience avec le *pôle positif*. Température initiale, 30°,6.

Intensité, 2,5 mA. Durée, 5 minutes :

1re	minute	30°7
2e	—	30,85
3e	—	30,95
4e	—	31,2
5e	—	31,3

L'élévation de température est de 0°,7. De plus, on voit que l'ascension thermométrique a eu lieu *de suite ;* ce qui est bien différent de ce qui s'est produit avec le pôle négatif.

Il faut encore mentionner que la douleur a été moins vive que dans l'expérience précédente.

Si l'on construit une courbe pour chaque pôle, on constate que l'élévation de la température locale de la région cutanée soumise à l'action du courant se fait, au pôle négatif, suivant une courbe dont la *concavité est tournée vers le haut*, tandis que l'élévation qui correspond au pôle positif est représentée par une courbe à *concavité tournée vers le bas ;* de plus, cette

Digitized by Google

dernière courbe s'élève plus haut que la première. Ces résultats expérimentaux sont, comme on le voit, très intéressants en même temps que nouveaux.

Mais une question pouvait encore se poser : l'élévation de température mise en évidence par toutes les expériences précédentes est-elle due à une transformation d'énergie électrique en énergie calorifique s'effectuant au niveau de l'épiderme au point où le courant passe de l'électrode liquide dans l'épiderme très résistant, ou bien cette élévation est-elle le résultat d'actions vaso-motrices produites par le passage du courant?

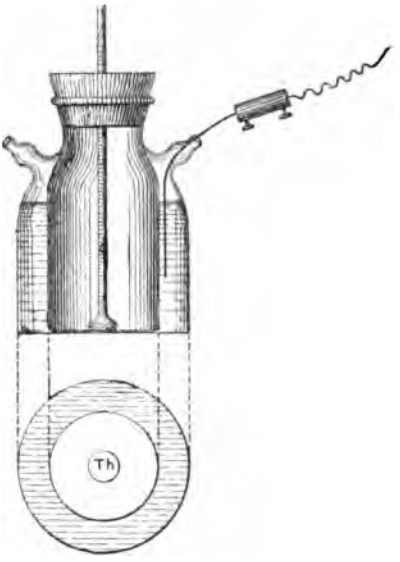


Fig. 2. — Cupule-électrode avec liquide dans l'espace annulaire.

Pour résoudre nettement cette question, nous avons pu faire des expériences qui ne laissent aucun doute. Il s'agissait de soumettre une certaine région à l'action du courant galvanique et à voir ce que devenait la température locale de cette région. Grâce à la cupule-électrode du professeur Bergonié, nous avons pu faire très commodément cette détermination. Ayant fixé solidement l'électrode sur l'avant-bras, nous avons introduit de l'eau *dans l'espace annulaire* et par l'une des tubulures, un fil de platine relié, soit au pôle positif, soit au pôle négatif.

Dans le cylindre intérieur, et maintenu par un bouchon de caoutchouc (*fig.* 2), était un thermomètre à température locale de Seguin. Dans ces conditions, le courant agit sur une portion annulaire de la peau, et c'est la température du centre de cette région cutanée que l'on observe. Il est évident que si le thermomètre indique une variation de température, celle-ci ne pourra être attribuée qu'à des phénomènes vaso-moteurs.

Digitized by Google

Or, voici les résultats d'expériences faites avec le pôle négatif et avec le pôle positif.

Avant de faire passer le courant, on a attendu que le thermomètre se fixe bien.

1re Expérience. — *Pôle négatif.* Température initiale, 32°,4. Intensité, 4 mA. Durée, 5 minutes :

1re	minute	32°4
2e	—	32,5
3e	—	32,6
4e	—	32,65
5e	—	32,7

Il y a eu élévation de la température de la région autour de laquelle passait le courant. Cette élévation a été faible (0°,3) et elle s'est faite comme dans les autres expériences relatives au pôle négatif, c'est-à-dire lentement et seulement vers la deuxième minute.

2e Expérience. — *Pôle positif.* Température initiale, 32°,5. Intensité, 4 mA. Durée, 5 minutes :

1re	minute	32°6 32,7
2e	—	32,8 32,9 32,95
3e	—	33, 33,05
4e	—	33,1
5e	—	32,2

L'élévation a été plus prononcée qu'avec le pôle négatif; elle est de 0°,7, et la marche ascensionnelle s'est faite rapidement, dès l'établissement du courant. C'est ce que nous avions déjà vu dans les expériences précédentes. Si on rapproche les élévations de température constatées dans ces deux expériences de celles obtenues précédemment, on voit qu'elles sont du même ordre de grandeur. Comme, par le dispositif employé, l'accroissement de la température ne peut pas être attribué à une transformation d'énergie, on est obligé de conclure que cet

Digitized by Google

accroissement est le résultat des *actions vaso-motrices* produites par le courant galvanique. Les courbes construites en prenant les accroissements thermiques pour ordonnées et les minutes pour abscisses (*fig.* 3), présentent la même allure que celles dont nous avons parlé précédemment : la courbe correspondant à la cathode est encore concave en haut, celle correspondant à l'anode est convexe en haut.

Ces graphiques qui parlent bien aux yeux peuvent se traduire

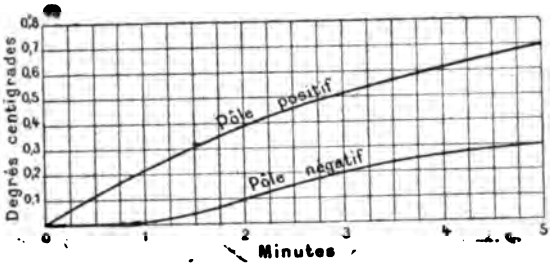


FIG. 3. — Courbes de la variation de la température locale de la peau.

en langage ordinaire, et l'on peut dire que les phénomènes vaso-moteurs apparaissent lentement à la cathode et beaucoup plus vite à l'anode. Ce résultat, déduit des chiffres trouvés par l'expérience, se vérifie exactement pendant l'expérience : notre électrode de verre, par sa transparence, permet de voir les modifications de la circulation cutanée dans l'espace circulaire entouré par le liquide conduisant le courant.

Or, on constate très nettement qu'au début du passage de ce courant, quand le liquide est relié au pôle négatif, la peau prend une teinte pâle; après une ou deux minutes, elle commence à devenir rose, puis rouge, lorsque le courant dure un certain temps. Avec le pôle positif, au contraire, on voit d'emblée apparaître une rougeur de la peau très accentuée, qui persiste pendant tout le passage du courant. Ces apparences vasculaires des régions cutanées sont, comme on peut le constater, bien en rapport avec les indications thermométriques.

Digitized by Google

D'ailleurs, l'électrothérapeute bien connu, le professeur Erb, avait remarqué ces apparences que présente la peau avec les deux pôles, et voici comment il s'exprime :

« A la cathode, vous voyez fréquemment au début un rétrécissement des vaisseaux et de la *pâleur de la peau,* puis une rougeur pâle et rosée; lors de l'ouverture du courant, une rougeur longue et intense se montre et reste à la place de l'électrode.

» A l'anode, se manifeste *instantanément* une rougeur intense, foncée, et pareille à l'écarlate; après l'ouverture, la rougeur se maintient très longtemps, puis vient une desquamation abondante de l'épiderme (1). »

Ces lignes sont tout à fait conformes à ce que nous avons observé nous-même et sont une véritable confirmation de nos résultats expérimentaux.

Maintenant que nous connaissons aussi exactement que possible l'action calorifique des courants galvaniques au niveau des électrodes, nous devons nous demander si la sensation ressentie à ce niveau pendant le passage du courant est due à l'élévation de température mise en évidence par nos expériences.

Est-il possible qu'un accroissement de quelques dixièmes de degré et même de 1 degré produise ce sentiment de chaleur, si net pourtant?

Évidemment non. Il est aisé de comprendre que si l'on remplaçait une électrode par un corps de mêmes dimensions et dont la température serait supérieure de 0°,7 ou 1° à celle de la peau, nos nerfs sensitifs placés au-dessous ne seraient pas impressionnés de la même manière, ne ressentiraient pas du tout le même effet que dans le cas du passage du courant; on est donc obligé de conclure que les courants galvaniques produisent une élévation de température, liée bien plutôt à des phénomènes vaso-moteurs qu'à une transformation de l'énergie

(1) Erb, *loc. cit.*, p. 108.

Digitized by Google

électrique au niveau de l'épiderme, mais que cette élévation de température est insuffisante pour provoquer la sensation observée.

Il est logique de chercher maintenant si cette sensation est le résultat d'autres actions de l'électricité, d'actions chimiques, par exemple.

La question des effets chimiques du courant sur la sensation cutanée avait peu été étudiée avant les travaux que M. Labatut, de Grenoble, a publiés récemment sur ce sujet.

Pour lui, la cause exclusive de la sensation électrique réside dans l'action sur les nerfs sensitifs des produits caustiques formés par électrolyse interstitielle (1); en sorte qu'il ne pourrait y avoir production de phénomènes douloureux que là où il y a électrolyse.

« Ce n'est pas, dit-il, à l'énergie électrique considérée en elle-même que nous devons attribuer la douleur; le facteur qui nous apparaît en relation avec le phénomène douloureux est le transport des éléments de décomposition électrolytique. »

Examinons d'abord ce qui se passe, au point de vue des échanges chimiques, lorsque le corps est traversé par le courant galvanique. Le corps des animaux, ainsi que celui de l'homme, est un conducteur électrolytique; comme tel, il est le siège de déplacements matériels, car les masses électriques sont liées aux ions qui se déplacent avec elles. Ces ions tendent à se porter à leurs pôles respectifs; mais, pour y arriver, il faudrait qu'ils ne subissent pas en route d'action secondaire et qu'ils aient le temps de saturer l'organisme.

Au niveau des électrodes, que nous supposerons constituées par une masse spongieuse recouverte d'une plaque métallique, les produits de la décomposition électrolytique libérés sont-ils en contact avec la peau?

La réponse est facile à faire, si on se reporte à la théorie de Grotthus, qui s'applique aussi bien au cas de plusieurs électrolytes qu'au cas d'un seul. D'après cette théorie, les éléments

(1) *Archives d'élect. méd.*, 1895, p. 498.

Digitized by Google

de la décomposition n'apparaissent jamais que sur les *électrodes* (métal ou charbon); sur tout le reste du parcours du courant (entre le métal de l'électrode et la peau, par conséquent, et à chaque pôle), il y a un simple échange moléculaire, une simple décomposition des éléments salins de la substance, *suivie de leur reconstitution immédiate.*

L'action polaire proprement dite a donc lieu, dans les applications électrothérapiques, au niveau du métal de l'électrode et non pas au niveau de la peau.

Quels sont les produits électrolytiques déposés aux deux pôles dans ces conditions? Le liquide employé pour humecter les électrodes est, le plus habituellement aujourd'hui, de l'eau ordinaire. Or, l'eau ordinaire est une solution étendue de sels alcalins ou alcalino-terreux, à l'état de carbonates, de sulfates, de chlorures, etc. Ce sont les carbonates qui dominent à l'état de bicarbonate de chaux; c'est, par conséquent, sur ce sel que porte principalement l'électrolyse, comme l'indique avec raison M. Labatut :

A l'électrode positive, de l'oxygène et de l'acide CO^2 sont mis en liberté; CO^2 se dissout en partie.

A l'électrode négative, du calcium se porte sur le métal de l'électrode; mais il est immédiatement converti en chaux et en carbonate neutre de chaux, par suite des actions secondaires de l'électrolyse. La formation de cristaux rhomboédriques est la meilleure preuve de l'existence de cette réaction.

Voilà les composés qui apparaissent aux deux électrodes. Peut-on leur attribuer la cause des effets sensitifs obtenus par l'application du courant galvanique?

C'est l'opinion de M. Labatut : « Pendant le premier temps de l'opération, les terminaisons des nerfs sensitifs sont en relation avec les déplacements des éléments normaux de l'organisme; pendant le second temps, les éléments étrangers issus des bains-électrodes viennent au contact de ces terminaisons (1). »

---

(1) *Archives d'élect. méd.*, 1895, p. 499.

Digitized by Google

Pour cet expérimentateur, l'élément douleur est en relation avec la *qualité* des éléments déplacés qui viennent au contact des terminaisons nerveuses.

Il est bien probable que la sensation provoquée par le courant galvanique reconnaît pour une certaine part le mécanisme invoqué de la libération des ions. Cette cause est manifeste dans le cas où l'électrode appliquée sur la peau est en métal ou en charbon; les éléments de la décomposition électrolytique se dégagent au niveau même des terminaisons intra-épidermiques et la sensation qui en résulte est immédiatement très douloureuse.

Mais doit-on ne reconnaître comme efficaces que les actions chimiques, et la sensation qui apparaît au niveau de la peau, sous des électrodes bien construites, n'est-elle, en aucune façon, le résultat de l'excitation des filets nerveux sensitifs *par le courant lui-même?*

Il est bien permis de penser que nos nerfs sensitifs répondent au courant galvanique continu comme le font les nerfs moteurs et les muscles, lorsque l'intensité arrive à une certaine valeur.

Avec une faible intensité, les nerfs moteurs ne sont excités que par l'état variable du courant, tandis qu'avec un courant suffisamment intense, ils sont excités pendant toute la durée du passage du courant, et ils le manifestent par un tétanos persistant.

Pour les nerfs sensitifs, au contraire, un courant de faible intensité produit immédiatement leur excitation, et cela, pendant toute la durée du courant. Il y a entre ces deux catégories de nerfs, au point de vue de la manière dont ils réagissent au courant galvanique continu, une simple différence quantitative : les nerfs sensitifs sont les premiers impressionnés, puis, l'intensité augmentant, les nerfs moteurs réagissent à leur tour, l'excitation sensitive existant toujours et à un degré proportionnel à l'intensité employée.

Une considération qui semble indiquer que l'effet sensitif produit au niveau de la peau par le passage du courant peut

Digitized by Google

être attribué à ce courant lui-même, c'est la diminution de la sensation douloureuse qui se manifeste un certain temps après que le courant est établi.

C'est un fait bien connu des médecins-électriciens et qu'on observe journellement : un malade soumis à un courant d'une intensité donnée éprouve au début, pendant les premières minutes, une sensation désagréable; quelques minutes se passent, et la sensation est moins vive. On peut augmenter alors l'intensité, et le malade arrive à supporter une intensité que tout à l'heure il avait été incapable d'admettre.

Or, si cette sensation était le résultat de l'action des composés chimiques mis en liberté par le courant, il semble que la douleur persisterait avec la même valeur tant que durerait la formation de ces composés, et qu'en augmentant la durée du courant on devrait augmenter aussi le degré de la sensation, puisque la quantité de produits caustiques formés est proportionnelle à la quantité d'électricité employée.

En admettant, au contraire, que les nerfs sensitifs sont excités par le courant, c'est-à-dire par le flux d'électricité qui s'écoule à travers ces nerfs, on comprend bien plus facilement la diminution de sensibilité que l'on constate après quelques minutes de durée du courant, car l'excitation sensitive par l'électricité doit être suivie de fatigue, comme cela a lieu pour l'excitation motrice par ce même agent physique. Cette fatigue nerveuse doit fatalement exister aussi bien pour les nerfs sensitifs que pour les nerfs moteurs.

Un point mérite encore d'être envisagé : lorsque le courant est appliqué sur le corps à l'aide d'électrodes, la sensation commence *dès l'établissement du courant.*

Si les nerfs sensitifs étaient impressionnés seulement par les composés formés par l'électrolyse, cette concordance existerait-elle réellement? Éprouverait-on la sensation aussitôt la fermeture du circuit?

On doit bien admettre qu'il faudrait un certain temps pour que les produits de l'électrolyse soient en assez grande

Digitized by Google

quantité pour agir sur les terminaisons nerveuses sensitives.

Les nerfs sensitifs nous paraissent excités par le courant galvanique de la même façon que les *nerfs sécrétoires*. Tous les électrophysiologistes ont constaté que lorsqu'un pôle est placé dans le voisinage de la face, le sujet se met à *saliver abondamment;* on ne saurait invoquer ici le mécanisme des effets électrolytiques, qui ne pourraient expliquer aucunement cette sécrétion salivaire. Il faut donc reconnaître que, dans ce cas, c'est bien le *courant lui-même* qui agit comme excitant physiologique des nerfs sécrétoires. Or, les nerfs sensitifs sont, comme les nerfs sécrétoires, des nerfs centripètes; ils sont de même ordre au point de vue physiologique. C'est une raison de plus pour admettre que si le courant est capable d'exciter les uns, il y a beaucoup de chances pour qu'il excite les autres.

Bien que faisant jouer aux corps chimiques électrolytiques un certain rôle dans la sensation causée par le courant galvanique, Erb admet cependant qu'une certaine partie de cette sensation est sans doute l'*action directe du courant* sur les organes sensibles de la peau.

C'est aussi l'opinion du Grützner: pour ce physiologiste, les nerfs centripètes (sensitifs, excito-moteurs, bout central du pneumo-gastrique) sont excités par l'action directe du courant(1).

Enfin l'étude des secousses sensitives que nous ferons bientôt est un argument qui semble prouver également que c'est bien au courant lui-même qu'il faut attribuer la sensation produite.

Il n'y a pas que le régime permanent du courant galvanique qui excite les terminaisons nerveuses sensitives : l'état variable de fermeture et d'ouverture du courant produit aussi une sensation aux points où sont appliquées les électrodes, comme ce même état variable produit une contraction musculaire par excitation des nerfs moteurs.

(1) Beaunis, *Physiologie*, t. I, p. 636.

Digitized by Google

Avant d'étudier les effets sensitifs dus à cette période variable, nous croyons utile de bien préciser les conditions physiques qui correspondent à la fermeture et à la rupture du courant galvanique et de montrer en particulier quelle est la forme de l'excitant physique dans ces conditions.

Lorsque l'on établit le courant d'une manière lente et progressive à l'aide d'un rhéostat approprié, l'intensité, partie de zéro, croît peu à peu, et la forme du courant peut être représentée par une courbe (*fig.* 4) dans laquelle les temps sont

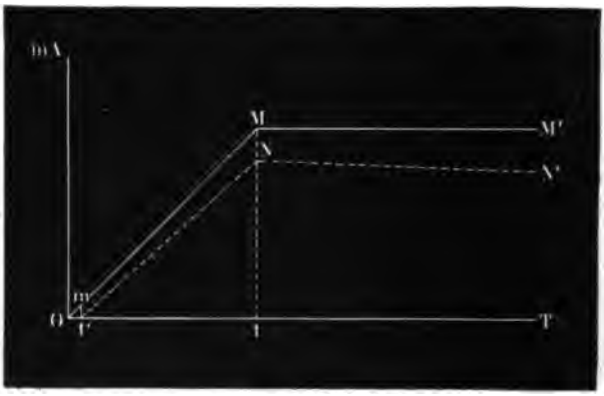


Fig. 4. — Établissement du courant et état permanent.

portés en abscisses et l'intensité (ou la force électromotrice) en ordonnées. A partir d'un certain moment, elle reste constante. Les nerfs moteurs ne sont excités, dans ces conditions, ni pendant la période Ot, ni pendant le temps tT, pourvu que l'ordonnée Mt soit assez faible, car, pour une certaine valeur de Mt, la contraction musculaire aurait lieu.

Les nerfs sensitifs, au contraire, sont excités un instant après que l'intensité a commencé à croître, à partir d'une ordonnée très faible mt', par exemple, et la sensation particulière due au courant continue à être ressentie avec un degré croissant jusqu'en t; à partir du temps t, cette sensation, au lieu de se maintenir à la même valeur Nt, comme l'intensité

Digitized by Google

du courant, diminue légèrement de t à T; elle ne suit donc pas une marche NN′ tout à fait parallèle à la courbe MM′ représentant la forme du courant.

Nous supposons évidemment que l'intensité revient à zéro en suivant une allure identique à celle de son établissement, c'est-à-dire qu'elle décroît très lentement.

Pour donner au courant la valeur Mt qui, ensuite, reste constante, et pour faire revenir l'intensité à zéro, il existe un autre procédé qui agit sur les deux catégories de nerfs, sensitifs et moteurs. Au lieu de donner aux temps Ot' et Ot une aussi grande valeur que précédemment, on peut rendre ces temps très courts (*fig.* 5), et cela à la fermeture et à l'ouverture du courant. Nous ne nous occuperons, dans ce qui va suivre, que de l'effet dû à l'état variable du courant sur les nerfs sensitifs.

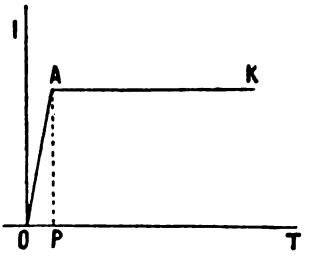


Fig. 5. — État variable de fermeture.

Il y a longtemps que l'on a vu que les nerfs sensitifs sont excités, comme les nerfs moteurs, par cet état variable. Marianini, sur la grenouille, et Matteuci, sur le lapin, constatèrent que pour les courants descendants l'ouverture du courant produisait de la douleur, tandis que l'état variable de fermeture produisait une contraction musculaire. Pour les courants ascendants, les phénomènes étaient renversés. Mais ces recherches sont bien vagues, car il n'est pas indiqué de mesures.

Pflüger, après avoir mis en évidence l'action des deux états variables du courant galvanique sur les nerfs moteurs, chercha à voir si les nerfs sensitifs étaient excités par ces mêmes états variables. Comme réactif de la sensibilité sur les animaux, il se servit des actes réflexes, après strychnisation de ces animaux. Il trouva que, pour les courants forts (?), les résultats de Marianini et de Matteuci se réalisaient; pour les courants moyens (?), au contraire, il constata que les quatre modes d'excitation, quel

Digitized by Google

que fût le sens du courant, produisaient des contractions réflexes; enfin, pour les courants faibles (?), les réactions étaient trop irrégulières pour en tirer des conclusions positives.

Cependant Pflüger conclut que, d'une façon générale, la loi qu'il avait si bien démontrée pour les nerfs moteurs s'appliquait aussi aux nerfs sensitifs. Mais les recherches de ce genre faites sur l'homme sont beaucoup plus délicates et n'ont été l'objet que de rares travaux.

Waller et de Watteville sont arrivés aux mêmes conclusions que Pflüger en opérant sur l'homme. La loi des secousses sensitives serait la même que celle des secousses motrices.

Erb a aussi cherché à voir comment les nerfs sensitifs réagissaient aux périodes variables du courant. La méthode qu'il a appliquée est celle qui nous paraît la seule bonne et la seule logique, c'est-à-dire la méthode monopolaire de Chauveau. La méthode physiologique, dans laquelle on ne considère que le sens du courant, « ne fournirait ici que des résultats embrouillés et obscurs, » comme le dit très justement Erb.

Cet auteur s'est donc attaché à étudier la manière dont se comportent les nerfs sensibles *de la peau* à l'égard des deux pôles pendant l'état variable de fermeture et pendant celui d'ouverture.

Voici les résultats trouvés par Erb : « Quand la force du courant grandit insensiblement, se manifeste d'abord une courte sensation de Ka F qui, lorsque le courant est plus fort, se convertit en une sensation durable, picotante, excentrique et locale, dont l'intensité diminue peu à peu durant la Ka D; suit une sensation analogue, courte et plus faible, de An O; un peu plus tard, une faible sensation de An F, qui ne se convertit en An D que lorsque les forces du courant augmentent; enfin, quand la force du courant est relativement intense, quand on a laissé la sensation Ka D s'évanouir peu à peu, se manifeste une sensation de Ka O faible, mais précise (1). »

Erb, il est vrai, mesurait la force du courant par les

(1) Erb, *loc. cit.*, p. 98.

Digitized by Google

déviations de l'aiguille de *son* galvanomètre. Le tableau suivant montre quelques-uns de ses résultats :

Moments d'excitation.	1re expérience.	2e expérience.
CaF	20°	20°
AnO	21°	26°
CaP	34°	34°
AnP	34°	35°
CaO	40°	39°
AnD	45°	45°

Comme on le voit, la cathode donne, comme pour les nerfs moteurs, une réaction prépondérante à la fermeture; la propriété excitante de la cathode est de beaucoup la plus intense.

Bien que les recherches de Erb paraissent indiquer que les nerfs sensitifs cutanés suivent la même loi que les nerfs moteurs, lors des états variables du courant, il nous a paru intéressant de reprendre ces recherches en précisant un peu mieux l'intensité du courant et les conditions dans lesquelles l'excitation sensitive a lieu.

Comme on ne peut pas employer la même méthode pour les nerfs sensitifs que pour les nerfs moteurs, c'est-à-dire comme on ne peut pas mesurer entre eux des effets sensitifs différents, nous avons préféré choisir comme moyen d'étude l'*apparition de la sensation*. Si nous ne pouvons pas, sans commettre de grosses erreurs, comparer deux sensations, nous pouvons, au contraire, parfaitement nous rendre compte du *commencement* d'une sensation C'est sur cette sensation minima que nous nous somme fixé, dans la plus grande partie de nos expériences, pour apprécier les phénomènes sensitifs.

Dans nos expériences sur les *secousses sensitives*, nous avons étudié l'action de chaque pôle, anode et cathode, pendant l'état variable de fermeture et l'état variable de rupture. Nous avons opéré de la façon suivante :

1° *État variable d'ouverture.* L'électrode active étant

Digitized by Google

appliquée sur une région donnée, par exemple la face dorsale de l'avant-bras, au milieu de cet avant-bras, nous faisions croître d'une *façon insensible* l'intensité du courant, et à l'aide d'un interrupteur nous ouvrions le circuit, le courant ayant une intensité inférieure à $0^{mA}1$; avant de refermer le circuit, l'intensité était ramenée à zéro; on refaisait croître alors de nouveau l'intensité, et l'ouverture était produite lorsque le courant avait une intensité un peu supérieure à celle qui correspondait à la première ouverture; si le sujet n'éprouvait encore aucune sensation à l'ouverture, on ramenait l'intensité à zéro, puis on recommençait comme précédemment, jusqu'à ce qu'on obtienne la première excitation des nerfs sensitifs. Chaque pôle était étudié de la même manière.

2° *État variable de fermeture*. Le circuit étant *ouvert*, on donnait au rhéostat une position correspondant à une très faible intensité; on fermait alors une première fois le circuit, aucune sensation; on ramenait le rhéostat au zéro et l'on n'ouvrait le circuit qu'à ce moment-là. On poussait le rhéostat un peu plus loin que précédemment, et l'on fermait une deuxième fois le courant; si le sujet n'éprouvait encore rien, on ramenait l'intensité à zéro. On ouvrait alors l'interrupteur, puis on recommençait de la même façon jusqu'à ce qu'une fermeture du courant eût impressionné la région explorée. Cela pour chaque pôle.

On comprend que dans ces conditions les résultats méritent quelque valeur. Mais il fallait commencer par posséder un rhéostat permettant de passer de l'intensité zéro à une intensité quelconque sans la moindre saccade, c'est-à-dire progressivement et sans produire cet état variable que l'on voulait étudier précisément. Enfin il était indispensable de ne pas déplacer les électrodes, surtout l'électrode active, et pour cela il fallait renverser le courant au moment voulu, l'intensité *étant à ce moment-là exactement égale à zéro*.

Comme une régularité parfaite de variation était indispen-

Digitized by Google

sable à obtenir dans nos expériences, aussi bien au commencement qu'à la fin du courant, nous avons cherché à obtenir un dispositif répondant à ce desideratum. Nous nous sommes rappelé l'appareil usité en physiologie sous le nom de rhéonome de Fleisch. Cet appareil permet précisément de faire croître ou décroître le courant très régulièrement, depuis ou jusqu'à zéro, et de plus il permet de changer le sens du courant; il est donc en même temps renverseur de courant.

Le rhéostat que nous avons construit nous-même au laboratoire se compose d'un bloc de bois paraffiné, dans lequel a été creusée une rigole circulaire enduite de stéarine.

Dans cette rigole sont fixés, aux deux extrémités du diamètre transversal, deux crayons de charbon reliés aux pôles positif et négatif de la source électrique employée (accumulateurs).

Un liquide plus ou moins bon conducteur est versé dans la rigole; dans ce liquide viennent plonger deux crayons de charbon portés chacun par une tige de cuivre horizontale s'enfonçant dans un cylindre de fibre végétale servant de pivot à l'appareil. Les tiges de cuivre ne se touchent pas dans la fibre; chacune d'elles est reliée électriquement à une bague de cuivre fixée en dessous sur le cylindre de fibre. Enfin, sur ces tiges viennent frotter des lames de cuivre qui sont reliées à deux bornes où l'on fixe les conducteurs allant au corps du sujet. Le pivot vertical formé par la fibre porte une aiguille qui se déplace devant un demi-cercle divisé en degrés et fractions de degré : comme ce demi-cercle a 30 centimètres de diamètre, la lecture en est très facile. Le liquide placé dans le canal circulaire est soit de l'eau ordinaire, soit de l'eau alcoolisée ou glycérinée, plus résistante encore que l'eau simple, soit de l'eau acidulée, si l'on veut une résistance moindre.

Lorsque les charbons mobiles sont dans un plan perpendiculaire à celui des charbons fixes qui amènent le courant, l'aiguille est au zéro et, comme je vais le démontrer, aucun

Digitized by Google

courant ne passe dans le circuit dérivé où se trouve le corps du sujet.

Voici la théorie que l'on peut donner de cet appareil et qui permet d'en comprendre le fonctionnement. En A et B sont les charbons où arrive le courant et par où il revient à l'électromoteur (*fig.* 6). C et D sont les charbons mobiles tournant autour du point 0.

Appelons ρ la résistance comprise entre C et D, dans laquelle entre, par conséquent, celle de l'épiderme et des

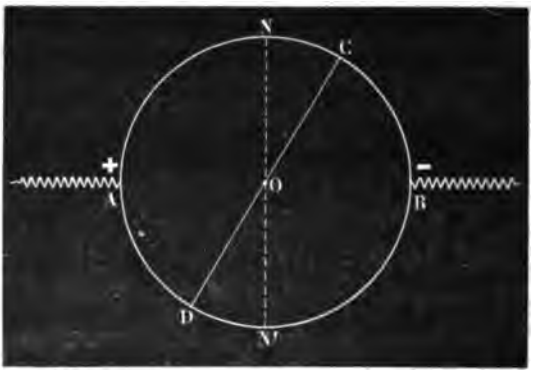


Fig. 6. — Schéma du rhéostat de l'auteur.

organes traversés. Désignons par r_1, r_2, r_3, r_4 les résistances respectives des portions liquides AC, CB, BD, AD, par I l'intensité du courant qui arrive en A et par i celle du courant dérivé qui traverse CD.

Si V_d et V_c désignent les potentiels aux points D et C, on a évidemment, d'après la loi d'Ohm,

$$i = \frac{V_d - V_c}{\rho}.$$

Si E représente la différence de potentiel entre les points A et B, on peut écrire, à cause de l'homogénéité du conducteur

Digitized by Google

liquide placé dans la rigole et en considérant la partie ADB,

$$\frac{V_d - V_b}{E} = \frac{r_3}{r_3 + r_4},$$

d'où

$$V_d = \frac{E r_3 + V_b (r_3 + r_4)}{r_3 + r_4}.$$

Dans la partie ACB, on peut de même poser

$$\frac{V_c - V_b}{E} = \frac{r_2}{r_1 + r_2},$$

d'où

$$V_c = \frac{E r_2 + V_b (r_1 + r_2)}{r_1 + r_2}.$$

En remplaçant V_d et V_c par leurs valeurs respectives, on a, après simplification,

$$i = \frac{E}{\rho} \times \frac{r_3 (r_1 + r_2) - r_2 (r_3 + r_4)}{(r_1 + r_2)(r_3 + r_4)} = \frac{E (r_1 r_3 - r_2 r_4)}{\rho (r_1 + r_2)(r_3 + r_4)}.$$

D'après les lois de Kirchkoff, on peut écrire que l'intensité I du courant principal est égale à la somme des intensités des courants qui s'éloignent de A; c'est-à-dire que

$$I = \frac{E}{r_1 + r_2} + \frac{E}{r_3 + r_4} = \frac{E (r_1 + r_2 + r_3 + r_4)}{(r_1 + r_2)(r_3 + r_4)}.$$

On tire de là

$$E = \frac{I (r_1 + r_2)(r_3 + r_4)}{r_1 + r_2 + r_3 + r_4}.$$

En remplaçant E par sa valeur dans l'expression de i, on obtient

$$i = \frac{I (r_1 + r_2)(r_3 + r_4) \times (r_1 r_3 - r_2 r_4)}{\rho (r_1 + r_2)(r_3 + r_4)(r_1 + r_2 + r_3 + r_4)} = \frac{I (r_1 r_3 - r_2 r_4)}{\rho (r_1 + r_2 + r_3 + r_4)}.$$

Remarquons que le conducteur ABCD est circulaire et que $r_1 = r_3$, $r_2 = r_4$. Désignons la somme $r_1 + r_2 + r_3 + r_4$, résis-

Digitized by Google

tance de la colonne liquide contenue dans la rigole, par 2 R, et nous obtiendrons une expression plus simple :

$$i = \frac{I}{2R\rho}(r_1^2 - r_2^2) = \frac{I}{2R\rho}(r_1 + r_2)(r_1 - r_2).$$

Mais $r_1 + r_2 = R$, et si nous appelons n la résistance que désignait r_1, comptée à partir du point A, la résistance r_2 s'appellera $R - n$, en sorte que l'on a

$$i = \frac{IR(n - R + n)}{2R\rho} = \frac{I}{2\rho}(2n - R),$$

ou enfin

$$i = \frac{I}{\rho}\left(n - \frac{R}{2}\right).$$

Voilà la valeur de l'intensité du courant dérivé qui passe dans le corps soumis à l'électrisation. Cette expression ainsi amenée à une forme simple permet de comprendre très facilement les variations de cette intensité, lorsque les charbons C et D se déplacent de B vers A et de A vers B.

1er Cas. — Le charbon C est en B et le charbon D en A ; ici la valeur de n est R, et la formule devient

$$i = \frac{I}{\rho}\left(R - \frac{R}{2}\right) = \frac{I}{\rho} \times \frac{R}{2}.$$

C'est la valeur maxima que puisse prendre i; on voit que cette intensité i sera d'autant plus grande que la source électrique utilisée sera plus intense et que la résistance du liquide du canal circulaire sera aussi plus considérable par rapport à celle que désigne ρ.

2e Cas. — C est entre B et N, et D entre A et N'. On a ici $n > \frac{R}{2}$, par conséquent l'expression $n - \frac{R}{2}$ est > 0 et l'intensité i a une certaine valeur, qui va en diminuant à mesure que n se rapproche de $\frac{R}{2}$.

Digitized by Google

3e Cas. — C est en N, D en N'. — La valeur de n est alors $\frac{R}{2}$ et l'expression devient

$$i = \frac{I}{\rho}\left(\frac{R}{2} - \frac{R}{2}\right) = 0.$$

A ce moment donc, aucun courant ne traverse le circuit dérivé où est situé le corps du sujet.

4e Cas. — C est entre N et A, D entre N' et B. — La valeur de n est plus petite que $\frac{R}{2}$, ce qui donne

$$i = \frac{I}{\rho}\left(n - \frac{R}{2}\right) < 0.$$

Le courant a, par conséquent, changé de sens dans le circuit CD.

5e Cas. — $n = 0$, c'est-à-dire C est en A et D en B. L'expression de i devient

$$i = \frac{I}{\rho}\left(-\frac{R}{2}\right) = -\frac{I}{\rho} \times \frac{R}{2}.$$

C'est encore la valeur maxima ; mais cette fois le courant a un *sens inverse* de celui qu'il avait dans le premier cas. Les deux maxima ont la même valeur absolue, le signe seul est différent. Il est clair que si on examinait ce qui se passe en continuant la rotation, on verrait les mêmes phénomènes se reproduire et les mêmes variations avoir lieu, mais dans l'ordre opposé.

Ainsi donc, cet appareil permet de faire croître d'une manière très régulière l'intensité du courant qui est utilisé sur le sujet depuis un maximum jusqu'à zéro et de zéro jusqu'au même maximum, soit en renversant son sens, soit en lui conservant la même direction.

Par conséquent, les charbons étant placés suivant la ligne NN' (c'est-à-dire notre appareil étant au zéro), il n'y a aucun courant dans les électrodes. Si l'on vient à tourner le pivot à droite ou à gauche, l'intensité partie de zéro se met à croître très régulièrement et d'une façon lentement progressive jusqu'à une valeur maxima qu'on ne peut dépasser. On peut

Digitized by Google

donc étudier les phénomènes de sensibilité sans produire aucune variation brusque de l'intensité et en rendant *ad libitum* une électrode tantôt positive, tantôt négative.

La discussion précédente permet de voir dans quelles conditions on aura besoin d'un liquide plus ou moins résistant : si l'on veut une grande intensité, on placera dans la rigole circulaire de l'eau glycérinée, ou alcoolisée, ou tout autre liquide résistant; si, au contraire, on ne veut étudier que les phénomènes ne demandant que très peu de courant, on placera de l'eau acidulée, dont la résistance est moindre.

Ce rhéostat nous a été précieux pour nos recherches sur les effets sensitifs produits par les états variables de fermeture et d'ouverture.

Nous allons maintenant indiquer les résultats de nos expériences. Comme nous l'avons dit en commençant ce chapitre, nous avons placé sur le trajet du courant un interrupteur que nous avions choisi à mercure : le contact s'établit instantanément et on ne risque pas d'avoir plusieurs fermetures et ouvertures. Cet interrupteur indépendant de l'électrode active est préférable à l'interrupteur placé dans le manche de l'électrode exploratrice que l'on emploie en électrothérapie; il était, en effet, important, dans ce genre d'expériences, d'empêcher tout mouvement sur la région cutanée explorée, de façon que les filets nerveux sensitifs ne soient excités que par le courant et qu'aucune autre sensation ne vienne à se produire en ce point.

Un milliampèresmètre était encore intercalé dans le circuit; nous avons choisi le milliampèresmètre de Gaiffe, modèle horizontal, qui présente l'avantage d'indiquer les cinquièmes de mA. : les divisions étant très espacées, surtout de 0 à 3, il est très aisé d'évaluer des dixièmes et même des vingtièmes de mA. On déterminait le moment où les nerfs sensitifs étaient impressionnés par la division devant laquelle se trouvait l'index de notre rhéostat; si, par exemple, l'apparition de la sensation produite par l'état variable de fermeture avait lieu quand le rhéostat était à la division 26, on maintenait le courant à ce point et on lisait à loisir sur le milliampèresmètre l'intensité

Digitized by Google

correspondante. Pour l'ouverture, on replaçait le rhéostat à la division indiquée au moment où la première sensation avait lieu et on lisait l'intensité quand l'aiguille était fixe.

Voici maintenant quelques résultats :

1re Expérience. — Sujet F. L'électrode active est constituée par un disque circulaire métallique recouvert de 12 couches de gaze. Son diamètre est de 4 centimètres, ce qui donne pour surface 12cq56. Cette électrode, bien imbibée, a une résistance, au moment de l'expérience, de 25 ω, d'après la méthode de Kohlsrausch (courants alternatifs et téléphone), le téléphone est au silence parfait. On l'applique sur la face antérieure de la cuisse, l'électrode indifférente étant sous les fesses. L'état variable de fermeture produit la première sensation à la division 20 du rhéostat, pour le pôle positif, et à la division 16, pour le pôle négatif. Les intensités correspondantes sont 1,1 et 0,9 mA. Pour l'ouverture, la sensation initiale avec le pôle positif a lieu à la division 24, et avec le pôle négatif à la division 33; les intensités correspondantes sont 1, 2 et 2 mA. Comme on le voit, c'est la An Fe qui a été ressentie avant la An O; les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

Ca Fe.....	0,9 mA
An Fe.....	1,1 —
An O.....	1,2 —
Ca O.....	2 —

Cette expérience a été recommencée plusieurs fois, et toujours la sensation de fermeture a précédé celle d'ouverture avec le pôle positif.

2e Expérience. — Sujet B. L'électrode active est constituée par 64 feuilles de papier buvard de 7 centimètres sur 5cq5, ce qui représente une surface de 38cq5. Cette pile de papier étant bien humectée est placée sur la région épigastrique; un charbon de même surface, muni d'une borne, est appliqué sur ce papier. Avant de mettre cette électrode en place, nous en

Digitized by Google

avons mesuré la résistance par la méthode de Kohlsrausch : le téléphone est resté silencieux et la résistance a été trouvée égale à 54 ohms.

Le sujet étant couché horizontalement, l'électrode indifférente était sous les fesses.

En opérant comme nous l'avons déjà indiqué, voici les nombres trouvés :

Sensation.	Rhéostat.	Intensité.
Ne Fe.....	14,5	1,1 mA.
Po Fe.....	21	1,5 —
Po O.....	26	1,8 —
Ne O.....	35	2,4 —

C'est encore l'état variable de fermeture positive qui a impressionné les nerfs sensitifs de cette région, avant celui de positive-ouverture.

3e Expérience. — Sujet C. C'est la même électrode qui a servi dans cette expérience; la région choisie était l'abdomen, en dessous de l'ombilic. Les mêmes précautions que précédemment ont été prises.

Les nombres correspondant à l'apparition des différentes sensations produites par les deux états variables, avec chaque pôle, ont été les suivants :

Sensation.	Rhéostat.	Intensité.
Ne Fe.....	11	0,8 mA.
Po Fe.....	15	1 —
Po O.....	20	1,3 —
Ne O.....	26	1,9 —

Ainsi, c'est encore la sensation de Po Fe qui apparaît avant celle de Po O.

Contrairement à ce qu'a trouvé Erb, les sensations produites par les états variables de fermeture et de rupture du courant se suivent dans l'ordre suivant : négative-fermeture, positive-fermeture, positive-ouverture, négative-ouverture.

Si l'on rapproche de nos résultats ceux obtenus par l'explo-

Digitized by Google

ration des secousses motrices, on trouve une analogie parfaite. Les lois de Pflüger, en effet, indiquent, pour les nerfs moteurs, une succession que l'on peut représenter graphiquement, comme l'a fait M. Bergonié (*fig.* 7).

Si l'on considère, non pas la grandeur de la contraction

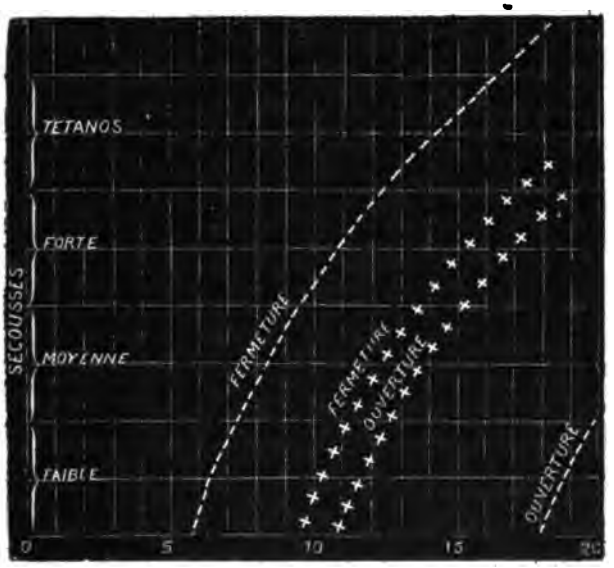


FIG. 7. — Lois des secousses motrices; représentation graphique (Bergonié).

pour les quatre modes d'excitation, mais bien l'*apparition* de la secousse pour ces quatre modes, on lit sur la base horizontale l'ordre dans lequel se succèdent les excitations motrices. Si l'on évalue approximativement l'intensité correspondant *au début* de chaque secousse, on obtient le tableau suivant :

Ne Fe	5,8 mA.
Po Fe	9,5 —
Po O	10,8 —
Ne O	18 —

Ces nombres dépendent évidemment de la surface de l'électrode employée; mais ce qui n'en dépend pas, c'est l'ordre dans lequel se succèdent ces quatre excitations motrices.

Nos résultats confirment absolument les recherches de

Digitized by Google

Pflüger sur le lapin et de Hallsten sur la grenouille. Waller et de Watteville étaient eux aussi arrivés au même résultat, c'est-à-dire à la confirmation de la loi de Pflüger, aussi bien pour les nerfs sensitifs que pour les nerfs moteurs.

On doit donc déduire de toutes ces recherches que l'influence de l'électrotonus sur l'excitabilité *des nerfs sensitifs de l'homme* est la même que sur l'excitabilité des nerfs moteurs.

Si, maintenant, nous jetons un coup d'œil rétrospectif et que nous nous demandions si la sensation que produit le courant galvanique appliqué sur la peau à l'aide d'électrodes plus ou moins larges, comme on le fait dans la pratique électrothérapique, est due à des actions chimiques, il nous semble qu'il est difficile de ne pas être convaincu de l'action directe du courant. Si c'était un produit caustique libéré par voie électrolytique qui, seul, impressionnât nos nerfs sensitifs, il est certain que l'influence de l'électrotonus serait impossible à mettre en évidence. Nous croyons donc qu'il est raisonnable d'admettre que la sensibilité de la peau est excitée par le courant galvanique lui-même, comme elle l'est par une action mécanique, piqûre, pincement, etc., cette sensibilité se manifestant dans chaque cas d'excitation par une réaction spéciale du *sensorium*.

Influence de la résistance des électrodes sur la sensibilité électrique. — Lorsqu'on essaie d'appliquer le courant électrique à l'aide d'électrodes métalliques, on constate qu'une intensité, même très faible, produit une sensation très vive, qui ne tarde pas, si l'on augmente le courant, à devenir insupportable.

Dans certaines applications électrothérapiques, en particulier dans les régions douées d'une grande sensibilité, comme la face, on peut avec certaines électrodes atteindre une intensité assez élevée sans exciter très fortement la sensibilité de la peau, tandis qu'avec d'autres électrodes, la sensation devient douloureuse beaucoup plus vite, bien que la surface recouverte soit la même.

Digitized by Google

Dans d'autres cas, les mêmes électrodes appliquées sur la même région de la peau produisent des sensations différentes, suivant que l'épiderme est plus ou moins humide.

Cette question de la variation de l'excitabilité sensitive avec les électrodes employées et avec l'état d'humidité de la peau avait beaucoup préoccupé Duchenne de Boulogne, qui fit plusieurs expériences sur ce sujet, mais sans voir la cause exacte de cette différence sensitive :

« Met-on, dit-il, sur deux points de la peau un excitateur *humide* et l'autre *sec*, le sujet soumis à l'expérience accuse, dans le point où est appliqué ce dernier, une *sensation cutanée*.

» Mouille-t-on très légèrement la peau dans une région dont l'épiderme offre une très grande épaisseur, il se produit dans les points où sont placés les excitateurs *métalliques* une *sensation* superficielle comparativement plus forte que la précédente.

» Enfin, la peau et les excitateurs sont-ils *très humides*, on n'observe *aucune sensation de brûlure* (1). »

Dans ces effets sensitifs, variables avec la nature des électrodes et l'état d'imbibition de l'épiderme, Duchenne, au lieu de voir une corrélation avec la résistance soit des excitateurs, soit de la peau, pense que l'on doit invoquer la variation de densité électrique, bien qu'il ne prononce pas ce mot. Il dit, en effet : « L'épiderme et les excitateurs *secs* présentent une foule d'aspérités par lesquelles les fluides de nom contraire s'échappent pour se neutraliser; mais si ces aspérités ont été réunies par une nappe d'eau, l'électricité traverse la peau *en masse* et se recompose profondément, et d'autant plus profondément que le courant est plus intense. Alors, plus de sensations cutanées. »

La véritable cause de ces différences d'actions sensitives n'est pas là.

D'ailleurs, la variabilité de la sensation cutanée produite

(1) Duchenne de Boulogne, *loc. cit.*, p. 28.

Digitized by Google

par le courant lorsque l'on applique sur une même région différentes électrodes, a été observée par la plupart de ceux qui ont écrit sur cette question. Ainsi Remak, sans expliquer ce qu'il a constaté, dit : « La sensation de chaleur et de brûlure se produit parfois sans traces de rougeur; de même aussi qu'il y a souvent rougeur *sans sensation de brûlure et de chaleur*(1). »

Le même auteur dit plus loin : « Quelques auteurs ont observé des phlyctènes; pour ma part, je n'en ai jamais vu. Cela tient peut-être à ce que je n'emploie pas les courants assez forts pour en produire. »

Remak aurait mieux fait de dire que cela tenait à ce qu'il n'employait pas d'électrodes dénudées ou trop peu résistantes.

La façon dont les électrodes sont faites, la substance qui recouvre le métal ou le charbon, le nombre de couches spongieuses employé, l'imbibition de ces électrodes et de la peau jouent, au point de vue de la sensation éprouvée, un rôle fondamental. C'est peut-être à toutes ces circonstances qu'il faudrait rapporter la différence d'action sensitive dont parle Remak à propos d'expériences qu'il fit à Paris, en septembre 1856, sur à peu près vingt personnes : « La peau des Parisiens me parut plus fine que celle des Berlinois; aucun des assistants ne put supporter le courant des 30 éléments de Daniell de l'appareil galvanoplastique de M. Hulot, lorsqu'on introduisait ce courant dans la peau au moyen de rhéophores métalliques en forme de boutons et enveloppés d'éponges humides(2). »

Il peut bien y avoir un peu de vrai dans ce que raconte Remak; mais il est bien plus probable que, pour une même intensité de courant, l'effet sensitif différent observé à Berlin et à Paris tenait à la différence de construction des rhéophores et au rapport de leur résistance à celle de l'épiderme.

---

(1) Remak, *loc. cit.*, p. 127.
(2) Remak, *loc. cit.*, p. 45.

Digitized by Google

Certaines considérations permettent, en effet, de penser qu'un même courant appliqué sur une même région du corps produit des sensations dont le degré dépend de la *résistance* de l'électrode par *rapport* à celle de la surface cutanée où est placée l'électrode.

Voici une expérience due à Duchenne et qui semble montrer la justesse de la pensée que nous venons d'émettre :

« 1re Expérience. — Ayant trouvé sur un blessé de juin, couché au n° 7 de la salle Saint-Bernard (Hôtel-Dieu), une partie du muscle crural externe *dénudé*, j'appliquai sur ce muscle *et dans le point dénudé* un excitateur *métallique sec* et je produisis la contraction avec une sensation sourde; je plaçai ensuite les mêmes excitateurs au niveau du même muscle, dans un point où la *peau était intacte*, et j'obtins une *sensation de brûlure* sans contraction musculaire.

» Ayant remplacé les excitateurs métalliques par des *éponges humides* enfoncées dans des cylindres excitateurs et les ayant posées, comme dans l'expérience précédente, *sur la peau*, dans un point correspondant au muscle crural, je provoquai la contraction avec la même *sensation sourde* et spéciale que j'avais produite en plaçant l'*excitateur métallique* sur le muscle *dénudé* (1). »

Ainsi, un excitateur métallique appliqué sur une portion du corps où l'épiderme a été enlevé, c'est-à-dire où une résistance considérable a été supprimée, n'a pas produit de douleur, tandis que, sur la peau revêtue de son épiderme, il y a eu sensation très douloureuse. Dans le premier cas, la résistance de l'excitateur métallique et celle du muscle dénudé sont assez voisines l'une de l'autre, et la sensation n'est pas douloureuse; dans le second cas, au contraire, il y a une grande différence entre la résistance de l'épiderme et celle du métal constituant l'excitateur : on voit alors apparaître des phénomènes sensitifs très marqués. La seconde partie de l'expérience de Duchenne

(1) Duchenne de Boulogne, *loc. cit.*, p. 29.

Digitized by Google

vient complètement confirmer d'ailleurs ce que nous venons de dire. Il remplace l'excitateur métallique par une électrode faite avec des éponges *humides*, c'est-à-dire avec un corps beaucoup plus résistant que le métal de l'excitateur du premier cas; appliquée au même point, sur la peau revêtue de son épiderme, la sensation douloureuse n'existe plus : le résultat, au point de vue de la contractilité et de la sensibilité, a été le même que dans le cas de l'excitateur métallique placé sur le muscle. Or, il est certain que la résistance des éponges humides et celle de l'épiderme sont assez voisines. On est donc fondé à penser que le rapport de la résistance de l'électrode à celle de la partie du corps explorée intervient dans l'intensité des phénomènes sensitifs produits par le courant.

Il est certain, d'après cela, qu'en se plaçant dans certaines conditions, en choisissant les électrodes, on peut arriver à faire passer à travers le corps humain de fortes intensités, sans exciter d'une manière notable les nerfs sensitifs de la peau.

Ce point est fondamental en électrothérapie et d'une haute importance pour la question qui nous occupe. Aussi était-il indispensable d'entreprendre des recherches, en mesurant, un peu mieux que ne l'ont fait les auteurs que nous avons cités, les conditions physiques des phénomènes étudiés.

Pour connaître la façon dont varie la sensibilité cutanée avec la résistance des électrodes, nous avons cherché à mesurer la résistance de chaque électrode employée et nous avons pris comme réactif de la sensibilité le moment d'apparition de la sensation, c'est-à-dire l'intensité correspondant à la sensation minima.

La mesure des résistances de nos électrodes a été faite avec l'appareil de Kohlsrausch et le téléphone. Le silence s'obtient très bien dans le cas des électrodes de gaze, de peau de chamois ou de papier buvard.

Avant d'appliquer l'électrode sur la région cutanée, on la plaçait sur une plaque de cuivre représentant la peau, en ayant soin d'exercer la même pression que dans le cas de la peau,

Digitized by Google

et on en déterminait la résistance. Les effets sensitifs dus à chaque pôle ont été notés à part: ce qui est important ici, car, ainsi que nous l'avons vu déjà, la prédominance du pôle négatif est peut-être plus marquée pour les phénomènes sensitifs que pour les phénomènes moteurs.

Dans toutes nos expériences, l'épiderme se trouvait dans les mêmes conditions d'humidité, car nous avions soin de faire préalablement plonger la partie explorée dans un bain d'eau ou de la recouvrir d'une masse de coton mouillée.

Première expérience : *Pôle négatif.* — Nous avons pris comme électrodes: 1° un bloc de charbon; 2° une masse de papier buvard, formée de 42 feuilles, bien mouillée; 3° une masse identique de papier, mais bien essorée, au contraire. Ces trois électrodes avaient la même surface de 5^{c},5 sur 2^{c},5 = 13^{cq},75.

Nous trouvons comme résistances respectives de ces trois électrodes: 1° 0^{ω},35; 2° 105 ω; 3° 350 ω. Comme on le voit, l'électrode 2 a une résistance beaucoup plus grande que l'électrode 1, mais plus petite que l'électrode 3.

Voici les nombres trouvés et correspondant au début de la sensation

1°	0,25 mA.
2°	1,25 —
3°	0,75 —

Ainsi l'électrode très peu résistante en charbon a produit une sensation qui a commencé à apparaître dès la plus faible intensité 0,25 mA. — L'électrode la plus résistante en papier buvard bien essoré a produit un esensation cutanée rapidement, mais plus tard cependant que le charbon. Enfin l'électrode de papier bien humide, dont la résistance était intermédiaire à celle des deux autres, a permis d'arriver à une intensité de 1,25 mA. avant que les nerfs sensitifs fussent impressionnés.

Donc, la sensation déterminée par le passage du courant galvanique dépend de la résistance des électrodes

Digitized by Google

2e Expérience : *Pôle positif.* — En opérant avec les mêmes électrodes et en un autre point voisin, toujours sur l'avant-bras, nous avons trouvé :

1° Électrode charbon	0,75 mA.
2° Électrode papier humide..	3 —
3° Électrode papier exprimé .	1,5 —

Les nombres sont respectivement plus élevés que précédemment, ce qui tient à l'action moins forte du positif sur les nerfs sensitifs.

Si on résume dans un seul tableau les résultats obtenus, on a :

		Apparition de la sensation	
	Résist. en ohms.	Négatif.	Positif.
1° Électrode charbon.....	0,35	0,25 mA.	0,75 mA.
2° Électrode papier humide .	105	1,25 —	3 —
3° Électrode papier exprimé.	350	0,75 —	1,5 —

Pour le pôle positif comme pour le négatif, c'est l'électrode dont la résistance est intermédiaire à 0ω,35 et à 350 ω, qui a produit la sensation la plus tardive, c'est-à-dire que c'est elle qui a atténué le plus efficacement les effets sensitifs du courant galvanique.

Mais ce n'est pas parce qu'elle était très chargée d'eau et très humectée que son application a été la moins douloureuse ; c'est seulement à cause de la valeur de sa résistance. Ce qui semble bien le prouver, c'est l'expérience suivante.

3e Expérience : *Pôle négatif.* — On se sert ici comme électrode : 1° de la même plaque de charbon ; 2° d'une peau de chamois, prise sous une seule couche, mouillée et *bien exprimée ;* 3° d'une peau de chamois simple et *bien humectée.*

Les résistances respectives de ces trois électrodes sont :

1°	0ω35
2°	110 ω
3°	55 ω

Digitized by Google

La surface de chacune de ces électrodes est de 13^{cq},75. En les appliquant successivement sur la même région de l'avant-bras préalablement rendu bien humide, on obtient la sensation minima dans chaque cas, lorsque le courant a les intensités suivantes

1°.....	0,25 mA.
2°.....	1,5 —
3°.....	0,5 —

On voit bien que ce n'est pas l'électrode humide (3) qui a produit la plus faible sensation; c'est, au contraire, la feuille de chamois dont la résistance était de 110 ω qui a occasionné la sensation la plus tardive. L'expérience avec le pôle positif n'a pas été faite.

Il semble donc que l'effet sensitif cutané produit par une électrode, pour une intensité donnée, dépende principalement de sa résistance propre. Si celle-ci est très faible, comme avec un métal ou une plaque de charbon, la sensation devient très vite insupportable, à mesure que l'on fait croître lentement, et sans saccades, le courant. Si la résistance est très grande, la sensation, tout en étant comparativement moins prononcée que dans le premier cas, est douloureuse assez rapidement, tandis que si l'électrode présente une certaine résistance qui paraît, d'après nos expériences, être voisine de 10 ω par centimètre carré, la sensation est bien moins vive pour une même intensité ou apparaît bien plus tard si le courant, parti de zéro, augmente peu à peu.

Pour avoir une série d'électrodes plus considérable et pour étudier plus complètement cette question intéressante au plus haut point, nous avons pris huit électrodes faites de la façon suivante : nous avons fait sept masses de papier buvard composées chacune de 32 feuilles. La surface était de 7 centimètres sur 4 centimètres, c'est-à-dire 28 centimètres carrés.

La première électrode était une plaque de charbon de même

Digitized by Google

surface. Les 7 masses de papier buvard étaient imprégnées des liquides suivants :

Solution de NaCl à.....	12 %
— — à.....	4 %
Eau ordinaire de la ville.....	»
Mélange hydro-alcoolique à.....	5 %
— — à.....	20 %
— — à.....	50 %
— — à.....	80 %

Comme on le voit, les résistances de ces liquides vont en augmentant progressivement. Les masses de papier buvard étaient, avant leur application, égouttées de la même façon, autant que possible, sans être ni trop mouillées, ni trop exprimées.

La région cutanée choisie a été la face antérieure de la cuisse ; l'électrode indifférente était placée sous les fesses du sujet. Nous avons d'abord cherché à quel moment avait lieu la sensation minima, comme précédemment, puis nous avons donné au courant la même valeur et nous avons noté les effets sensitifs éprouvés.

Dans le tableau suivant, nous indiquons les résultats fournis par le pôle négatif et par le pôle positif :

Électrodes.	Pôle positif.	Pôle négatif.
1° Charbon nu.....	0,5 mA.	1,25 mA.
2° Papier NaCl à 12 %.....	7	9,5 —
3° — à 4 %.....	7,5	10, —
4° Eau ordinaire.....	9	11,5 —
5° Alcool à..... 5 %.....	8,5	11 —
6° — à..... 20 %.....	8	9 —
7° — à..... 50 %.....	7,5	8 —
8° — à..... 80 %.....	7	6,5 à 7 —

Ainsi, pendant que la résistance des électrodes va en augmentant, de la première à la huitième, le nombre qui exprime l'intensité correspondant à la sensation initiale va d'abord en croissant jusqu'à la 4e, puis en diminuant jusqu'à la dernière.

Nous avons ensuite cherché à analyser la sensation et à la

Digitized by Google

faire analyser aussi par d'autres sujets, lorsqu'avec une intensité donnée, on place successivement ces mêmes électrodes sur la peau.

Voici les sensations éprouvées, en portant chaque fois l'intensité à 13 mA.:

Électrodes.	Sensations.
1° Charbon nu.....	Absolument insupportable.
2° Papier NaCl à 12 °/₀..	Brûlure très vive.
3° — à 4 °/₀..	Brûlure moins prononcée.
4° Eau ordinaire.....	Brûlure bien moins forte et peu douloureuse.
5° Alcool à..... 5 °/₀..	La sensation de chaleur et de picotement va en augmentant de 5° à 8°.
6° — à..... 20 °/₀..	
7° — à..... 50 °/₀..	
8° — à..... 80 °/₀..	

Ces résultats confirment tout à fait ceux obtenus par la mesure de la sensation initiale. C'est donc un fait bien net: la résistance des électrodes intervient dans l'excitation de la sensibilité électrique de la peau.

Nous avons, dans les expériences précédentes, considéré le cas où l'épiderme était bien humecté; mais nous avons aussi essayé de voir si l'état d'humidité de l'épiderme, pour une électrode *sèche* donnée, jouait un certain rôle dans le degré de la sensation. Pour cela, nous avons appliqué une électrode en charbon non recouvert sur la peau non humectée et présentant un état de sécheresse manifeste. Puis nous avons bien imbibé cette région et nous avons, dans chaque cas, cherché l'intensité correspondant à l'apparition de la sensation. Voici les résultats trouvés :

Peau sèche.....	0,1 mA.
Peau humectée.....	0,3 —

La sensation initiale est apparue plus tardivement lorsque la peau a été rendue humide et par conséquent meilleure conductrice.

Il résulte de ces expériences : 1° que la sensation cutanée semble liée d'une façon assez intime au rapport qui existe

Digitized by Google

entre la résistance des électrodes et la résistance de la peau, et 2° aussi au rapport qui existe entre la résistance de la couche cornée de l'épiderme et celle des parties sous-jacentes où se trouvent les terminaisons nerveuses sensitives.

On peut essayer de donner une explication théorique de ces résultats expérimentaux. D'après la loi d'Ohm, on a :

$$E = R \times I.$$

Si I est constant (ce qui a lieu lorsque le courant est établi), on voit que la différence de potentiel est proportionnelle à la résistance R ; par suite, la différence de potentiel doit éprouver les mêmes variations que celles qui se manifestent dans la résistance aux différents points d'un circuit. On peut représenter graphiquement les variations de R au niveau des électrodes et de la peau. Supposons une électrode très bonne conductrice, en métal, par exemple.

La résistance du fil qui amène le courant a pour valeur R_1 par exemple ; au point où le fil est relié au métal constituant l'électrode, la résistance diminue puisque la section augmente et elle prend une certaine valeur R_2 ; en ce point se trouve l'épiderme dont la résistance est beaucoup plus grande et dont la valeur est par exemple R_3 ; le courant entre alors dans les muscles, les artères, etc., constituant le corps humain où la résistance est beaucoup moins grande qu'au niveau de la peau.

Or, d'après la formule d'Ohm, la force électromotrice doit subir les mêmes chutes et éprouver des variations proportionnelles. Il doit donc y avoir au point où l'électrode est appliquée sur la peau, un accroissement du potentiel dont l'effet permet d'expliquer l'excitation des filets nerveux sensitifs en ce point. Si la résistance de l'électrode est plus grande que celle de la peau, la variation de résistance se fait en sens contraire et alors c'est une chute de potentiel qui se produirait en ce point ; on aurait encore là l'explication de la plus grande douleur éprouvée par l'emploi d'électrodes très résistantes ou résultant du défaut d'imbibition de l'épiderme.

Digitized by Google

Il y a une conséquence pratique qui découle des expériences dont nous avons exposé les résultats; c'est la considération sur laquelle on doit s'appuyer pour choisir les électrodes et leur mode de construction. D'après les mesures qui précèdent, on voit en effet qu'on ne peut pas dire: la meilleure électrode est celle faite avec de la peau de chamois ou faite avec de la gaze; un tel langage ne signifie rien. Ce qu'il faut considérer pour obtenir des électrodes dont les effets sensitifs soient les plus faibles, c'est la résistance propre de ces électrodes.

Considérons une électrode en peau de chamois où il n'entre qu'une *seule épaisseur;* lorsque cette masse spongieuse est bien imbibée (ce qui pourtant est nécessaire pour humecter l'épiderme), la résistance est trop petite et la sensation est très rapidement douloureuse. On diminue l'effet sensitif, dans ces conditions, en exprimant bien la peau de chamois. Si on a, comme tissu composant l'électrode et recouvrant le métal ou le charbon, de la gaze sous un grand nombre d'épaisseurs, c'est en maintenant cette masse très imbibée que l'on aura les phénomènes sensitifs les moins accusés. On conçoit aisément combien les considérations que nous venons d'exposer et qui découlent de résultats expérimentaux, sont utiles à connaître au point de vue de la sensibilité électrique (1).

---

(1) Depuis que ces lignes ont été écrites, le Dr Carlo Luraschi a publié, dans les *Archives d'électricité médicale* du 15 juin 1895, un travail sur une nouvelle électrode pour l'application des courants continus. La substance qui compose cette électrode n'est point nouvelle; c'est de l'argile qui a été préconisée depuis bien longtemps, mais l'auteur de cette électrode a trouvé un procédé commode pour ne pas salir le malade soumis au courant: l'argile est contenue dans une boîte en caoutchouc durci dont le fond est constitué par du parchemin. C'est ce parchemin qui repose directement sur la région cutanée où l'on applique le courant. Le Dr Luraschi a constaté qu'avec une telle électrode on pouvait employer des courants très intenses sans provoquer de douleur, ni d'érythèmes. La raison est facile à donner d'après les recherches qui précèdent: les résistances du parchemin, de l'électrode et de la peau du sujet sont *de même ordre de grandeur;* de plus, l'imbibition du parchemin par l'argile rend la peau sous-jacente très rapidement humide: ces deux membranes sont donc dans les mêmes conditions de résistance et les effets sensitifs sont dès lors très atténués. Il y a là une véritable confirmation de ce que nous avons énoncé dans les pages précédentes.

Digitized by Google

Influence de la force électromotrice de la source employée. — A la suite de ce chapitre, nous devons dire quelques mots de l'influence que certains auteurs accordent à la valeur de la force électromotrice de la source électrique employée tant sur les effets sensitifs que sur les effets moteurs du courant galvanique.

Le point de départ de cette question est une note d'Anfinoff (*Vratch,* n° 52, 1889) qui dit avoir remarqué que plus la résistance interposée sur un circuit est considérable, moins la contraction musculaire est énergique, pour une même intensité.

D'autre part, Onimus proscrit les piles Bunsen comme donnant des courants à fortes actions chimiques, ce qui, dit-il, n'arriverait pas *à intensité égale,* avec les piles Daniell! Tout récemment, M. Denis Courtade (*Archives de physiologie,* 5e série, 1895, t. VII, p. 27) a entrepris une série d'expériences physiologiques sur le nerf et sur le muscle pour savoir quelle est l'influence des variations de la force électromotrice sur les phénomènes moteurs dus au courant. Il a vu que le muscle ne présente pas de variation dans son excitabilité, si l'intensité, mesurée par le galvanomètre, reste constante quel que soit le pôle utilisé.

Pour les nerfs, il n'en serait pas de même. La sensibilité du nerf à l'augmentation de la force électromotrice est d'autant plus vive que cette dernière est plus grande, c'est-à-dire que le rapport entre l'excitation sans résistance et l'excitation avec une forte résistance peut atteindre une valeur comprise entre 1 et 6. C'est avec le pôle positif que l'influence de la variation de la force électromotrice est la plus nette; dans quelques cas même, le pôle négatif laisse le nerf indifférent aux variations du voltage comme le muscle. Pour Courtade, voici comment on peut expliquer la plus forte excitation produite par un courant provenant d'une grande différence de potentiel, l'intensité restant constante : « soit un conducteur composé de plusieurs segments métalliques dont les résistances sont, par exemple, 10, 20, 100 ω, total : 130 ω, et supposons les extrémités reliées

Digitized by Google

à une source ayant une force électromotrice de 130 volts; la force électromotrice se partage proportionnellement à chaque résistance. Si on prend une source de 200 volts et que l'on ajoute dans le circuit une résistance de 70 ω, la force électromotrice surajoutée sera absorbée par les 70 ω, et la différence de potentiel sera la même aux extrémités du circuit. Ainsi, pourvu que l'intensité reste toujours égale, l'augmentation indéfinie de la force électromotrice avec une résistance appropriée ne changera pas le nombre de volts absorbé par chacun des segments du conducteur primitif. »

Si on considère maintenant des conducteurs électrolysables, il n'en serait plus ainsi. M. Courtade fait remarquer qu'un liquide possède deux résistances : une purement physique, semblable à celle d'un conducteur métallique, et une autre, électrolytique, qui est celle qu'a le liquide pendant la décomposition électrolytique; ceci posé, on prend de l'eau acidulée au 1/20 et on fait passer un courant de 2 volts en ayant soin d'intercaler un galvanomètre dans le circuit : on lit une déviation de 100 degrés, la résistance du liquide est trouvée égale à 200 ω.

On ajoute alors dans le circuit une résistance de 800 ω et on constate que la déviation galvanométrique tombe à 20°.

M. Courtade ayant constaté que la décomposition continuait, quoique très ralentie, ajoute : « Si l'on se basait sur la distribution de la force électromotrice d'après la résistance de chaque conducteur, on ne trouverait pour la force électromotrice du courant traversant l'eau que $0^{volt}54$; il ne devrait pas y avoir de décomposition; si elle a lieu, c'est que la différence de potentiel est supérieure à $1^{volt}49$. Il doit être possible, d'après cela, d'augmenter la force électromotrice dans le corps décomposé, en augmentant suffisamment la résistance, de façon à ce que l'intensité reste constante. Pour le corps humain, la force électromotrice qui le traverse ne doit pas être toujours la même, pour une même intensité, lorsqu'on ajoute des forces électromotrices et des résistances appropriées. »

Digitized by Google

Cette explication ne nous satisfait pas. Si l'on place en dérivation un voltsmètre, c'est-à-dire un galvanomètre d'une très grande résistance par rapport à celle des conducteurs interposés dans le circuit et gradué en volts, on pourra constater qu'une addition de résistance n'aura aucun effet sur l'aiguille de ce voltsmètre; il n'y aura que l'aiguille de l'ampèresmètre, qui mesure l'intensité, dont on verra décroître les indications.

Il n'y a donc rien d'étonnant à ce qu'en ajoutant 800 ω dans le circuit dont parle M. Courtade, on voie, d'une part, l'aiguille du galvanomètre tomber de 100° à 20° et, d'autre part, l'électrolyse de l'eau continuer; ce serait le contraire, c'est-à-dire l'arrêt de la décomposition électrolytique, qui serait surprenant.

Pour M. d'Arsonval, l'explication des excitations différentes suivant le potentiel de la source électrique employée, serait la suivante : Dans un mélange de corps, il n'y a que ceux dont la force contre-électromotrice d'électrolyse est plus petite que le voltage de la pile employée, qui soient décomposés, mais non pas les autres. Si on emploie une pile très forte, tous les composés seront électrolysés à la fois : un faible voltage décompose seulement l'eau des tissus; un fort décompose tous les sels de l'organisme.

On peut placer à la suite de cette raison physique les remarques faites par M. Vigouroux.

Cet électricien soutient que lorsque, dans un circuit, la force électromotrice augmente, la grande résistance que l'on est obligé d'ajouter pour maintenir constante l'intensité, fait que la différence de potentiel tombe toujours à la même valeur. Si on prend, par exemple, un courant de 10 volts traversant un corps dont la résistance soit égale à 1,000 ω, l'intensité correspondante a pour valeur $\frac{10}{1000} = 0{,}01$.

Prenons maintenant une force électromotrice de 100 volts; pour que l'intensité reste égale à 0,01, il faudra interposer une résistance telle que l'on ait

$$\frac{100}{x + 1{,}000} = 0{,}01,$$

Digitized by Google

d'où

$$x = 9{,}000\ \omega.$$

Mais si l'on prend la différence de potentiel aux extrémités du même corps précédent, on doit avoir

$$E = 1000 \times 0{,}01 = 10 \text{ volts},$$

c'est-à-dire la même valeur qu'avant de prendre la force électromotrice de 100 volts.

En sorte que, d'après M. Vigouroux, on devrait chercher l'explication de l'influence des grandes forces électromotrices en dehors de la loi d'Ohm; par exemple, dans les phénomènes d'induction siégeant dans les bobines de résistance employées et modifiant la décharge sans affecter le galvanomètre, mais affectant la forme de l'excitation.

Aux expériences qui tendent à démontrer qu'un courant agit d'autant plus que la force électromotrice de la source est plus élevée, on peut opposer les conclusions d'Anfinoff: celui-ci a vu que de fortes résistances interposées sur le trajet d'un courant avaient pour effet de diminuer l'action de ce courant; ainsi, pour faire contracter le trapèze avec une très faible résistance, il faut une intensité de 0,25 à 0,35 mA., tandis que si l'on interpose une résistance de 350,000 ω, il faut que le courant atteigne une intensité de 1 mA. pour provoquer la contraction. Par conséquent, à intensité égale, un courant est d'autant plus efficace que les résistances qu'il a à traverser sont plus petites.

Or, dans les expériences précédemment exposées, lorsque la source électrique a une grande force électromotrice, on est obligé d'interposer de fortes résistances, comme nous l'avons vu. L'interposition de ces grandes résistances devrait donc avoir pour effet de *diminuer* l'action du courant, d'après Anfinoff. C'est, au contraire, une augmentation d'effet qui a été trouvée par les autres expérimentateurs. Il y a là quelque chose de contradictoire.

Digitized by Google

Onanoff, pour expliquer les faits observés par Anfinoff, invoque l'influence du *temps* pendant lequel une même quantité d'énergie s'écoule à travers les conducteurs.

Le temps que met un courant pour arriver à une intensité donnée est proportionnel à la capacité de l'ensemble des conducteurs et à la résistance du circuit. D'après lui, l'augmentation de la résistance doit allonger le temps d'arrivée à l'intensité finale. Si cette loi s'applique aux conducteurs parcourus par le courant galvanique, il est certain qu'une augmentation de voltage, qui nécessite l'interposition de fortes résistances, ne doit pas donner au courant une efficacité plus grande que celle qu'il a avec une source d'électricité de faible force électromotrice qui exige de faibles résistances.

Nous devons encore indiquer l'opinion de M. Weiss, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris :

« Nous avons répété, dit-il, l'expérience avec MM. Gariel et Broca, en poussant jusqu'à 120 éléments, et nous avons constaté qu'à un même effet correspondait *toujours* une même intensité. »

L'expérience de M. Weiss était faite de la manière la plus concluante : la personne sur laquelle on opérait ne voyait pas le galvanomètre, et ce n'est qu'au moment où elle disait éprouver la même sensation dans les divers cas qu'on allait vérifier l'intensité du courant.

On peut cependant faire une objection à cette expérience : c'est que l'on cherchait à produire sur les nerfs sensitifs *la même sensation* dans les différents cas.

Nous avons déjà dit combien il est difficile, sinon impossible, d'affirmer l'égalité de deux sensations électriques successivement perçues; nous ne sommes pas organisés pour pouvoir comparer ces sensations, et nous sommes, de ce chef, exposés à commettre de grosses erreurs. Aussi avons-nous essayé de refaire l'expérience de M. Weiss en cherchant le moment de l'apparition de la sensation correspondant à des voltages différents.

Digitized by Google

Dans une première détermination, nous avons pris 10 volts, et à l'aide du rhéostat en U, modifié, nous avons fait croître lentement l'intensité jusqu'à ce que nous éprouvions la sensation *minima* (milliampèresmètre d'Arnoux et Chauvin). L'expérience, recommencée plusieurs fois, a fourni toujours l'intensité 2,5 mA.

Nous avons pris alors une force électromotrice de 110 volts, et nous avons constaté que la sensation *minima* était perçue exactement pour la même valeur de l'intensité 2,5 mA. Ces déterminations peuvent être considérées comme ayant quelque précision, étant donnée l'habitude que nous avons acquise, pendant ces recherches sur la sensibilité électrique, de bien reconnaître le moment où la sensation initiale est perçue.

Notre conviction, d'après tout ce qui précède, est que le facteur important à considérer c'est l'*intensité* du courant, quelle que soit la force électromotrice de la source à laquelle on s'adresse. L'emploi des rhéostats est donc absolument rationnel.

Variation de la sensibilité électrocutanée avec la densite électrique. — Un des facteurs les plus importants à considérer au point de vue de la sensibilité électrique de la peau, c'est la *densité électrique* du courant. On sait que l'on appelle densité électrique le rapport de l'intensité d'un courant à la section du conducteur que traverse ce courant. La valeur absolue de l'intensité d'un courant dans les applications électrothérapiques, n'est pas d'une grande utilité par elle-même. La surface de l'électrode doit aussi être prise en considération. Les effets sensitifs, pour une électrode donnée, dépendent à la fois des deux termes qui entrent dans l'expression de la densité, l'intensité et la surface cutanée recouverte.

On peut poser en principe que toutes les fois qu'avec une bonne électrode, remplissant les conditions que nous avons exposées précédemment, il y a douleur, c'est que la densité électrique est trop grande. C'est à cet élément important qu'il

Digitized by Google

faut attribuer la douleur, et non pas à des imperfections d'appareils ou à toute autre cause. Si on considère un circuit dans lequel se trouve le corps humain, la densité électrique possède une infinité de valeurs, suivant le point où on la considère. Si on imagine, par exemple, une section faite à l'intérieur du corps, perpendiculairement aux lignes de flux centrales du circuit, la densité est toujours très faible, bien que l'intensité du courant puisse avoir une grande valeur; mais l'évaluation de la densité dans le corps a une très petite importance, au point de vue des phénomènes sensitifs : c'est la densité que possède le courant aux points d'*entrée* et de *sortie* qu'il importe, au contraire, d'examiner avec soin. Considérons ce qui se passe au niveau d'une électrode, et supposons-la de 500 centimètres carrés. Si le courant a une intensité de 25 mA., il ne se produit aucune sensation douloureuse, et la peau devient à peine rouge après plusieurs minutes d'application.

La densité électrique est, dans ce cas,

$$D = \frac{25}{500} = 0{,}05,$$

ce qui veut dire que l'intensité qui passe par centimètre carré est de 5 centièmes de milliampère. Cette très faible densité rend compte de la très faible sensation éprouvée au niveau de l'électrode.

Voyons maintenant ce qui va se passer, en tant que phénomènes sensitifs, si nous remplaçons cette électrode de 500 centimètres carrés par une autre de 5 centimètres carrés; cette surface correspond à peu près à celle des tampons excitateurs dont on se sert en électrodiagnostic et ayant 2°5 de diamètre. Pour atteindre la même intensité que tout à l'heure, 25 mA., on s'aperçoit d'abord que l'on est obligé d'enfoncer le curseur du rhéostat, c'est-à-dire d'interposer dans le circuit une résistance moindre; ce résultat est évidemment dû à ce que la résistance de l'électrode est beaucoup plus grande que celle

Digitized by Google

de la première, puisque sa section est plus petite. En second lieu, le sujet sur lequel est appliqué ce tampon ne tarde pas à accuser une douleur qui devient intolérable, même avant que l'intensité ait acquis la valeur de 25 mA. Si on maintient cependant l'électrode en place, on constate que la surface cutanée présente une rougeur profonde, si le courant passe quelques minutes.

Ainsi donc, voilà deux cas dans lesquels la quantité d'électricité est la même, et cependant les effets sensitifs cutanés sont bien différents : dans le premier cas, sensation à peu près nulle (il y a eu simplement une légère rubéfaction de la peau); dans le second cas, douleur violente, intolérable, et destruction des téguments.

Calculons la densité électrique correspondant au second cas, nous avons :

$$D = \frac{25}{5} = 5.$$

c'est-à-dire qu'ici l'intensité du courant par centimètre carré a été de 5 mA.; elle est donc 100 fois plus grande que dans le premier cas. La considération des deux valeurs de la densité électrique suffit amplement à faire comprendre la différence des résultats obtenus.

Malgré l'importance qui revient à la densité électrique dans l'étude des sensations produites par le courant galvanique et dans les nombreuses applications électrothérapiques de ce courant, importance que nous avons tâché de bien mettre en évidence, il n'existe cependant qu'un très petit nombre de travaux et de recherches sur cette question. Il n'y a, à notre connaissance, que Boudet de Pâris qui ait étudié expérimentalement l'influence de la densité sur la sensation produite. Nous devons donc résumer les recherches de cet électricien distingué avant de faire connaître nos propres expériences.

Boudet (1) a cherché à déterminer la densité électrique qui

(1) *Électricité médicale*, p. 301.

Digitized by Google

correspond aux *sensations supportables* lorsqu'on emploie une électrode donnée.

Pour cela, il a pris des électrodes dont la surface allait en croissant depuis 1 centimètre carré jusqu'à 500 centimètres carrés. Il a déterminé sur un assez grand nombre de sujets les intensités qui, pour chaque électrode considérée, produisaient la sensation supportable maxima. Il a ainsi obtenu la courbe (*fig.* 8).

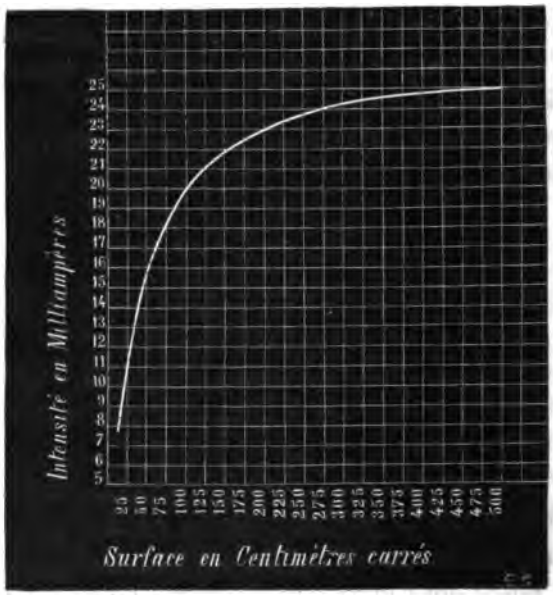


FIG. 8. — Courbe de Duchenne de Boulogne.

L'effort que Boudet de Pâris a fait pour arriver à donner des règles pratiques sur la densité à employer dans les applications thérapeutiques et dans chaque cas, est évidemment très louable, et il serait à désirer que des travaux de ce genre fussent plus nombreux. Cependant, nous ferons à cet auteur trois objections principales :

1° Le pôle actif avec lequel Boudet a construit sa courbe et

Digitized by Google

son tableau n'est pas indiqué. Est-ce que les nombres qu'il signale se rapportent au pôle positif ou au pôle négatif? Cette distinction est très importante, car on sait combien sont différentes les sensations produites par les deux pôles et combien est prépondérante l'action du négatif dans les phénomènes de sensibilité.

2° Pour déterminer les nombres inscrits sur son tableau, Boudet a cherché à produire, dans chaque cas, la même sensation. Or, on sait encore combien peu nous sommes capables de dire si une sensation donnée est égale à une autre. Il n'y a rien de si trompeur que ce moyen d'appréciation; il le dit lui-même (p. 303).

3° Enfin, les nombres qu'il indique comme ne devant pas être dépassés ne peuvent pas servir dans la pratique, car nous avons vu combien est grand le rôle joué par la *qualité* des électrodes dans la sensation éprouvée. Ainsi, pour une électrode de 150 centimètres carrés, Boudet fixe le chiffre de 22 mA. comme produisant la sensation-limite qui puisse être supportée sans douleur. Or, combien de fois avons-nous employé, pour cette même surface, une intensité de 60 mA., dans la galvanisation de la moelle, par exemple, et sans faire souffrir en aucune façon les malades!

Toutes ces raisons nous ont engagé à reprendre des recherches précises, afin de bien connaître comment varie la sensibilité électrique de la peau avec la densité du courant.

Nous avons eu soin d'étudier séparément le pôle positif et le pôle négatif, comme toujours; de plus, au lieu de chercher à apprécier des sensations égales, nous avons pris comme réactif le moment où la sensation *minima* commence à apparaître.

D'après ce que nous avons rapporté dans un des chapitres précédents, dans lequel nous avons démontré l'influence de la résistance des électrodes sur la sensibilité cutanée, il était, pour ces recherches, indispensable de prendre des électrodes identiques, ne différant entre elles que par la surface. Nous

Digitized by Google

avons choisi, pour remplir cette condition, des électrodes formées d'un même nombre de feuilles de papier buvard superposées; chaque électrode était faite avec 32 feuilles de ce papier, coupées suivant un rectangle, forme commode pour en évaluer la surface. Ces masses spongieuses présentent l'avantage de bien s'appliquer sur la peau. Le courant était amené à ces différentes masses au moyen d'une plaque de charbon posée au-dessus.

Avant d'entreprendre une série d'expériences, ces masses étaient placées dans de l'eau ordinaire, de façon à les bien imbiber; puis elles étaient légèrement exprimées. Nous avons essayé d'en déterminer la résistance en les plaçant, avant l'expérience, entre deux plaques de charbon, et en leur appliquant autant que possible la même pression que lorsqu'elles étaient sur la peau. Nous nous sommes servi de la méthode de Kohlsrausch, qui est bonne ici, car le téléphone reste au silence :

	Electrodes.		Surfaces.	Résistances.
	cm	cm	—	—
1°	2,0 sur	1,3.....	= 2,6 c. q.	240 ohms
2°	1,8 sur	3	= 5,4	215 —
3°	3 sur	3,5.....	= 10,50	150 —
4°	4,5 sur	3,5.....	= 15,75	95 —
5°	3,5 sur	5,5.....	= 19,25	69 —
6°	4,5 sur	6,5.....	= 29,25	64 —
7°	6 sur	6,5.....	= 39	55 —
8°	7 sur	8,3.....	= 58,10	48 —
9°	7 sur	11	= 77	40 —
10°	9,5 sur	11	= 104,50	30 —
11°	13,5 sur	11	= 148,50	» —
12°	13 sur	18	= 234	» —

Nous avons fait plusieurs séries d'expériences, sur plusieurs sujets; mais comme les résultats généraux ont été les mêmes, nous nous bornerons à indiquer les nombres trouvés dans une de ces expériences. L'électrode indifférente était une grande plaque abdominale placée sous les fesses du sujet. La région explorée a été l'abdomen, c'est-à-dire une partie du corps permettant d'appliquer de larges électrodes. L'intensité

Digitized by Google

était réglée à l'aide du rhéostat à liquide en U, et son accroissement avait lieu très lentement.

Voici les nombres trouvés avec le *pôle positif :*

	Surfaces. — cm q	Intensités. —
1°	2,6	0,5 mA
2°	5,4	1 —
3°	10,5	2,75 à 3 —
4°	15,75	3,5 —
5°	19,25	4,5 —
6°	29,25	5,5 —
7°	39	7 —
8°	58,1	7,5 à 8 —
9°	77	8,5 —
10°	104,5	9,3 —
11°	148,5	10 —
12°	234	11,5 —

Si on porte en ordonnées les intensités et en abscisses les surfaces des électrodes, on obtient pour chaque détermination un point. Tous les points ainsi construits permettent, en les réunissant par une ligne continue, d'obtenir la courbe (*fig.* 9

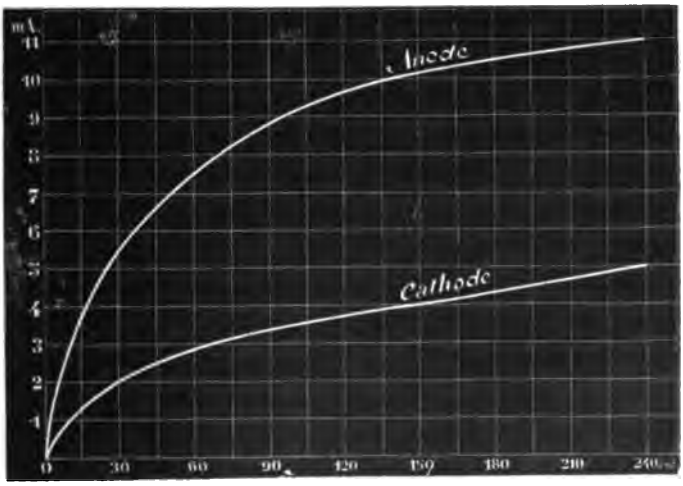


Fig. 9. — Variation de la sensibilité électrique avec la densité du courant.

anode), qui est la représentation graphique de la variation de la sensibilité avec la densité électrique pour le pôle positif.

Digitized by Google

Comme on le voit, cette courbe affecte une forme qui rappelle celle obtenue par Boudet de Pâris.

Il était indispensable d'étudier la variation de la sensibilité électrique, non seulement avec le pôle positif, mais aussi avec le négatif. Les expériences ont été faites de la même manière que celles relatives au pôle positif, et sur la même région du corps.

Les nombres trouvés pour produire la sensation *minima* ont été les suivants :

	Intensités.
Électrode 1.....	0,25 mA.
— 2.....	0,75 —
— 3.....	1,25 —
— 4.....	1,5 —
— 5.....	1,75 —
— 6.....	2 —
— 7.....	2,25 —
— 8.....	2,5 —
— 9.....	3 —
— 10.....	3,5 —
— 11.....	4 —
— 12.....	5,5 —

On voit de suite que les nombres de milliampères sont respectivement plus petits que ceux du pôle positif, quoique correspondant au même effet sensitif; ce qu'il était facile de prévoir, puisque nous savons que l'action sensitive du négatif est plus prononcée, toutes choses égales d'ailleurs, que celle du positif.

En construisant la courbe comme nous l'avons indiqué à propos du pôle positif, on obtient graphiquement (*fig.* 9) la variation correspondant au pôle négatif ou cathode.

Ces deux courbes sont très intéressantes à considérer : elles montrent tout d'abord la justesse de l'objection que nous avons faite aux recherches de Boudet, c'est-à-dire l'utilité qu'il y a de distinguer le signe du pôle actif.

D'une manière générale, on voit que, pour les petites surfaces d'électrodes, la sensibilité électrique de la peau varie

Digitized by Google

beaucoup plus rapidement qu'avec de larges électrodes. Le moment où la variation commence à devenir moins rapide est plus éloigné du point-origine pour l'anode que pour la cathode; à partir de ce point, les deux courbes sont parallèles, ou plutôt la variation présente la même allure pour les deux pôles.

Les courbes que nos expériences nous ont permis de construire offrent, en outre, un intérêt pratique assez important: elles peuvent renseigner le médecin-électricien sur les effets sensitifs variables que produit un même courant avec des électrodes différentes.

L'importance que présente, dans les phénomènes sensitifs, la densité électrique, montre avec quel soin l'on doit mesurer la surface des électrodes; ce terme de la densité mérite autant d'attention que l'autre terme, l'intensité. Il est donc indispensable, dans les applications électrothérapiques, de n'employer que des électrodes à surface bien connue et gravée dans le métal de l'électrode; une application de courant faite sans cette utile précaution ressemble beaucoup à une administration de médicaments faite sans pesée.

Mais il ne suffit pas de prendre une électrode graduée et de l'appliquer sans soin sur une partie du corps pour être sûr de la densité électrique que l'on utilise; il faut encore prendre la peine d'assurer exactement un contact parfait entre l'électrode et tous les points de la peau qu'elle recouvre ou qu'elle est censée recouvrir.

Pour montrer combien serait illusoire la valeur de la densité électrique si l'on ne prenait pas les précautions que nous indiquons, nous avons fait quelques expériences qui prouvent l'exactitude de notre assertion. Nous avons pris plusieurs électrodes graduées, et nous avons essayé d'enregistrer les points où le contact avait lieu entre l'électrode et la peau. Pour cela, nous avons recouvert la région cutanée où nous voulions placer l'électrode de poudre d'amidon, puis nous avons imbibé légèrement la toile de l'électrode avec une solu-

Digitized by Google

tion alcoolique d'iode à 1 pour 25. Il faut avoir soin de ne pas mettre un excès de cette solution, si l'on veut avoir des empreintes propres et nettes.

On applique alors l'électrode sur la région amidonnée, en exerçant la même pression que pour les applications électrothérapiques. Les points de la peau qui sont en contact réel avec l'électrode prennent une teinte bleue, due à la formation d'iodure d'amidon; on enlève l'électrode, et il est facile de relever ou de photographier les plages cutanées bleuies. Nous avons pu décalquer ces plages; pour cela, on laisse sécher la légère couche d'iodure d'amidon, ce qui est très vite fait, puis avec du papier à décalquer très fin appliqué sur la peau, nous avons suivi les contours des plages bleues.

Sur le sternum d'un sujet, nous avons appliqué une électrode de 200 centimètres carrés; les points où le contact avait lieu sont loin d'avoir la surface indiquée sur l'électrode. En appliquant la même électrode à la partie supérieure du dos, au-dessous de la nuque, le contact n'avait pas lieu non plus sur toute la surface, mais il est cependant bien plus complet que dans le premier cas.

Ce résultat prouve qu'au lieu de placer l'électrode indifférente sur le sternum, comme le conseille Erb, il est préférable de la mettre en haut du dos, comme le recommande M. le professeur Bergonié, car, en supposant que l'application électrothérapique soit faite par un médecin négligeant ou ignorant l'importance des données que nous avons examinées, un courant plus intense pourra être atteint avec l'électrode placée au-dessous de la nuque, puisque la surface de contact est ici bien plus grande.

Nous avons pris encore des empreintes à la face : dans les paralysies faciales ou dans les névralgies du trijumeau, on emploie souvent une électrode de 40 centimètres carrés, que l'on applique sur la joue sur un sujet maigre; nous avons obtenu une empreinte qui montre que le contact est loin de se faire suivant la surface indiquée. Sur un sujet gras, au

Digitized by Google

contraire, le contact est plus complet et a lieu sur presque toute la surface de l'électrode.

L'examen de ces dessins permet de comprendre pourquoi, sur certains sujets, on peut, *avec la même électrode,* atteindre de fortes intensités, tandis que, sur d'autres, l'intensité ne peut pas être portée bien haut sans occasionner une sensation très douloureuse.

L'électrode, en effet, est la même *en apparence,* mais la surface recouverte est bien différente : la densité, dans un cas, a une faible valeur; tandis que, dans l'autre, l'intensité étant la même, la densité a une valeur beaucoup plus grande.

Nous aurions pu multiplier les empreintes, mais nous croyons avoir suffisamment ainsi démontré l'importance considérable qu'il y a, au point de vue de la densité électrique et de son influence sur la sensibilité, non seulement à employer des électrodes graduées, mais aussi à assurer un contact parfait avec les points de la peau qu'elles recouvrent.

Pour assurer ce contact et pour le rendre bien complet, on devra, surtout chez les sujets maigres, placer une bonne couche d'ouate mouillée entre l'électrode et la peau : on forme ainsi un matelas élastique qui est facilement déprimé par les régions saillantes et qui comble exactement les intervalles qui tantôt existaient en dessous de l'électrode.

Influence des anesthésiques sur la sensibilité électrique. — Il était intéressant d'étudier l'influence qu'ont les anesthésiques sur la sensibilité électrique de la peau. Cette question n'avait pas encore été abordée, autant que nous avons pu le constater par nos recherches bibliographiques. Cependant, ce sujet est important, car il va nous permettre de différencier la sensibilité électrique des autres sensibilités de la peau, et en particulier de la sensibilité à la piqûre.

La question que nous nous sommes posée est la suivante : Est-ce qu'un anesthésique local qui supprime les sensations de piqûre est aussi capable de supprimer la sensation électrique?

Digitized by Google

Nous avons choisi le mode d'anesthésie le plus simple et le plus souvent employé : l'abaissement de température de la région explorée, et le corps qui nous a servi, c'est l'éther. On sait que l'évaporation de ce liquide répandu sur la peau produit un abaissement de température qui est utilisé pour pratiquer nombre d'opérations chirurgicales. Si on vaporise de l'éther sur la peau, on peut enfoncer une épingle sans que la sensation soit perçue. En est-il de même pour le courant électrique?

Nous avons pris une région donnée de la peau, et nous avons cherché d'abord quelle était la valeur de l'intensité capable de produire la sensation minima sur cette région. Nous nous sommes servi pour cette étude du rhéostat que nous avons décrit à propos des secousses sensibles.

1re Expérience. — On place sur la région postéro-externe de l'avant-bras une électrode formée de plusieurs couches de papier buvard humide et de 1 centimètre carré d'épaisseur; une plaque de charbon reliée au conducteur est placée sur les feuilles de papier. La surface de l'électrode est de 15 centimètres carrés; on cherche pour chaque pôle l'intensité *minima* capable d'exciter les nerfs sensitifs. On trouve :

Pôle négatif.....	1 mA.
Pôle positif.....	2,5 —

On enlève alors l'électrode et on vaporise de l'éther jusqu'à anesthésie, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'une épingle enfoncée dans cette région ne produise plus aucune sensation. Dès que le liquide est entièrement vaporisé, on replace l'électrode et on recommence à chercher l'intensité *minima* capable de produire une sensation.

On constate d'abord qu'il faut augmenter le courant; l'intensité qui, tout à l'heure, pouvait exciter les nerfs sensitifs cutanés, ne produit plus aucune sensation; on arrive aux nombres suivants pour provoquer un commencement de sensibilité :

Pôle négatif.....	3,5 mA.
Pôle positif.....	5,5 —

Digitized by Google

On voit que l'action anesthésique a eu pour effet de *diminuer* la sensibilité électrique de la peau, mais non de l'*abolir*.

2e Expérience. — On prend comme région explorée la face antérieure de la cuisse et on fait les mêmes déterminations que précédemment, puis on vaporise de l'éther jusqu'à anesthésie complète à la piqûre; on cherche de nouveau les intensités *minima* nécessaires à exciter la sensibilité pour chaque pôle.

On obtient ainsi le tableau suivant :

	Avant l'anesthésie.	Après l'anesthésie.
Pôle négatif.....	1,5 mA.	6 mA.
Pôle positif.....	3,5 —	9 —

Là, encore, l'intensité capable d'exciter les nerfs sensitifs de la région soumise au refroidissement a été plus grande qu'avant l'anesthésie, mais la sensation électrique n'a pas été abolie, comme l'a été la sensation de piqûre.

3e Expérience. — Afin de ne pas changer les conditions de l'expérience et de ne pas déplacer l'électrode, nous avons pris l'électrode en verre formée de deux cylindres concentriques.

Dans l'espace central, nous avons placé de l'eau où plongeait un crayon de charbon relié au conducteur, et dans l'espace annulaire, nous avons vaporisé de l'éther. Par conductibilité, l'action réfrigérante se transmet à toute la région et l'on n'a pas besoin de déplacer l'électrode. On attend d'abord cinq minutes pour que l'épiderme s'imbibe bien, puis on détermine les intensités *minima*.

On trouve ainsi les nombres suivants :

	Avant l'anesthésie.	Après l'anesthésie.
Pôle négatif.....	1 mA.	4 mA.
Pôle positif.....	3 —	5 —

Il n'y a donc pas de doute : l'action d'un anesthésique local a pour effet de diminuer la sensibilité électrique. Mais il y a une grande différence entre ce qui se passe pour la sensibilité

Digitized by Google

à la piqûre et la sensibilité électrique. Tandis que la vaporisation d'éther permet de supprimer complètement la sensibilité à la piqûre, cette même vaporisation ne supprime pas la sensibilité électrique; celle-ci est simplement diminuée.

Ce résultat prouve quel moyen puissant on a dans l'emploi des courants électriques pour agir sur la sensibilité de la peau.

Dans le traitement des anesthésies pathologiques, le courant doit donc tenir la première place, car s'il y a anesthésie pour les moyens mécaniques ordinaires, piqûre, pincement, chatouillement, etc., il est rare qu'il y ait anesthésie pour les courants; il y a des diminutions de sensibilité électrique, mais presque jamais disparition.

La supériorité du courant pour l'excitation des nerfs sensibles sur tous les autres moyens mis en œuvre explique les bons résultats thérapeutiques que l'on obtient par son emploi dans la plupart des anesthésies.

Topographie de la sensibilité électrique de la peau. — Les auteurs qui ont cherché à explorer la sensibilité cutanée aux différents points du corps de l'homme ont à peu près exclusivement eu recours aux courants faradiques. Cependant, à cause de la difficulté que l'on a, encore aujourd'hui, à connaître et à mesurer l'intensité de ces courants, la recherche de la topographie sensible à l'aide des courants galvaniques aurait bien mieux eu sa raison d'être, puisque l'on peut, avec ces données, avoir à chaque instant un renseignement précis sur l'intensité.

Au lieu de prendre, comme on est malheureusement obligé de le faire pour les courants faradiques, des mesures tout à fait arbitraires, en comptant, par exemple, le nombre de centimètres qui séparent la bobine inductrice de la bobine induite, ou en relevant les divisions d'un rhéostat (si on laisse en place les bobines), on a l'avantage, avec les courants galvaniques, d'avoir des nombres absolus en milliampères, et indépendants de la résistance variable des différentes régions cutanées dont on explore la sensibilité électrique.

Digitized by Google

Cette résistance des diverses parties du corps intervient, au contraire, dans l'évaluation du degré de la sensibilité lorsqu'on se sert des distances des deux bobines. Cela est si vrai que Duchenne de Boulogne, qui, cependant, avait quelque valeur en faradisation, dit, à propos de la délicatesse sensitive de la peau : « La peau de la main jouit de très peu d'excitabilité électrique; il en est de même de la face plantaire du pied, excepté dans sa partie moyenne et interne. Chez les individus dont les mains sont souvent exposées à l'air, la sensibilité de la peau est tellement émoussée qu'il faut recourir à des procédés particuliers et à un très fort courant pour la surexciter (1). »

Duchenne appréciait la force du courant faradique soit en retirant son graduateur de cuivre, soit en manœuvrant son petit rhéostat. Or, il n'est pas douteux que la résistance des régions dont parle Duchenne, main et pied, soit beaucoup plus grande que celle de la peau du visage ou des bras. Ce fort courant qu'il était obligé d'employer était donc nécessité par la grande résistance des tissus en ces points, et non pas par une diminution de la sensibilité électrique.

L'impossibilité matérielle où l'on était et où l'on est encore de mesurer l'intensité des courants faradiques aurait donc dû faire penser à rechercher la topographie de la sensibilité électrique du corps en employant les courants galvaniques; c'est tout le contraire qui s'est produit.

Examinons les méthodes qui ont été utilisées pour explorer la sensibilité électrique de la peau en ses différentes régions. C'est Leyden qui paraît avoir tenté le premier de rechercher la topographie de la sensibilité électrique de la peau. Il se servait de deux pointes émoussées de compas, fixées à une distance d'un centimètre l'une de l'autre; on plaçait ces deux pointes en différentes régions, puis l'on cherchait le moment où la sensation apparaissait aux points excités. Leyden trouva ainsi que la sensibilité avait à peu près la même valeur sur les

(1) *De l'électrisation localisée*, p. 62.

Digitized by Google

divers points du corps de l'homme; il faut faire toutefois une exception pour le front et la plante des pieds.

On peut faire certaines critiques à la méthode de Leyden : le courant entrait par une pointe et sortait par l'autre, c'est-à-dire que les deux branches du compas étaient l'anode et la cathode. Or, on sait, comme nous l'avons indiqué déjà plusieurs fois, que les deux pôles ont une action très différente sur la sensibilité de la peau : la prédominance du négatif est constante. De plus, les électrodes qui sont terminées en pointe peuvent, même sur deux points symétriques du corps, produire des effets très différents. En effet, il peut arriver que l'une des pointes soit sur une branche nerveuse sensitive d'un côté, tandis que l'appareil porté sur le côté symétrique ne sera pas disposé de la même façon par rapport aux nerfs et à leurs branches sensibles.

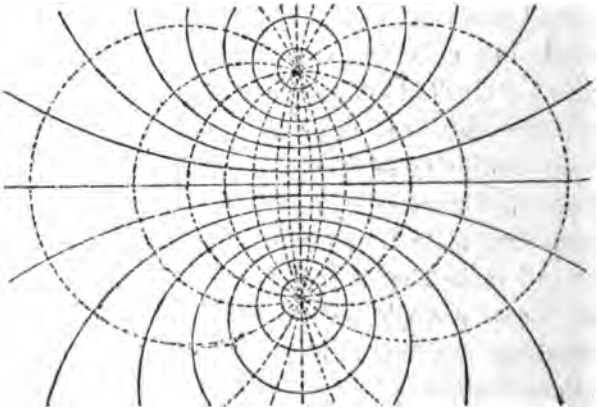


Fig. 10. — Lignes de flux en pointillé; lignes équipotentielles en trait plein.

Donc, inconvénients résultant de la différence d'action des deux pôles, qui sont trop voisins, et de la petitesse des électrodes.

Un troisième défaut de ce procédé, et qui fait que la sensibilité explorée de cette manière ne peut pas fournir les mêmes résultats que ceux obtenus par la méthode monopolaire, ressort de la considération des lignes de flux et des lignes équipotentielles correspondant au cas de Leyden. On peut représenter les lignes équipotentielles et les lignes de flux par

Digitized by Google

des lignes en traits pleins et pointillés (*fig.* 10); c'est ce qui se passe dans un conducteur homorésistant. Quoique le corps de l'homme soit loin d'être un conducteur homorésistant, on peut remarquer que, dans le cas actuel, où l'on ne s'occupe que de la peau, c'est-à-dire d'un tégument très mince contenant les organes sensibles récepteurs de l'excitation électrique, on ne commet pas une bien grosse faute en admettant que la répartition des lignes de flux se fait comme nous venons de le figurer plus haut.

Ceci posé, on voit que les terminaisons nerveuses soumises à l'action du courant dans ces conditions sont surtout celles qui se trouvent entre les deux pointes du compas, tandis que les parties placées en dehors de l'espace interpolaire ne sont parcourues que par un très minime nombre de lignes de flux; en d'autres termes, la densité du courant est *maxima* entre les deux pointes: c'est là que l'excitation a principalement lieu.

Dans la méthode monopolaire, au contraire (la seule qui soit applicable dans la recherche de la sensibilité électrique), la disposition des lignes de flux est loin d'être la même (*fig.* 11); les lignes de flux vont en divergeant, et c'est exactement le point (ou la surface recouverte par l'électrode) qui est placé dans la région la plus dense, électriquement parlant. Il est donc certain que l'exploration de la sensibilité électrique ne fournira pas les mêmes résultats par l'une ou par l'autre méthode.

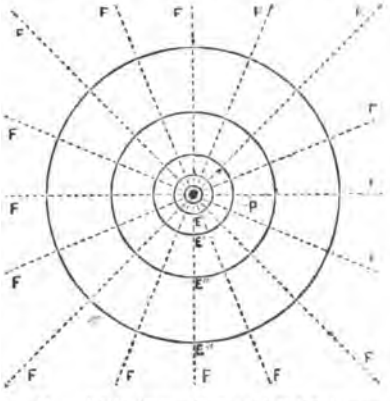


FIG. 11. — FFF, lignes de flux; EE'E'', lignes équipotentielles.

Brenner a essayé de modifier la méthode de Leyden en rendant les deux pointes du compas de même signe, c'est-à-dire en les reliant au même pôle et en se servant d'une

Digitized by Google

électrode indifférente. Il supprime bien l'inconvénient résultant de la différence de qualité polaire, mais il laisse subsister celui de la disposition des lignes de flux, différente de celle qui correspond à la méthode monopolaire.

Si on trace les lignes équipotentielles et les lignes de flux, on voit qu'avec deux pôles de même nom les points soumis au plus grand nombre de lignes de flux ne sont plus ceux situés entre les pôles, mais que ce sont, au contraire, les régions placées en dehors de l'espace interpolaire, où la densité électrique est la plus grande. Les effets sensitifs seront, on le conçoit aisément d'après cela, très différents de ceux obtenus soit par la méthode monopolaire, soit avec les deux pointes de signe contraire.

Bernhardt a exploré la sensibilité électrique de la peau en utilisant une autre méthode. Il emploie un pinceau métallique relié à l'un des pôles pendant que le sujet tient l'autre électrode dans la main. Dans le circuit se trouve un rhéostat placé en dérivation; en augmentant progressivement la résistance de ce rhéostat, l'intensité du courant qui traverse le corps va en augmentant, et il arrive un moment où il se produit une évidente sensation de douleur. Les divisions indiquées par le rhéostat sont prises comme mesure du courant. On peut objecter ici que l'emploi d'un pinceau métallique est bien défectueux et que, suivant le nombre de fils qui touchent l'épiderme, suivant la pression exercée par chacun d'eux sur la peau, l'effet sensitif est variable; en sorte que l'exploration de la sensibilité électrique, en deux points symétriques de la peau, peut parfaitement fournir des résultats différents.

Drosdoff a décrit, d'après les conseils d'Erb, une méthode d'exploration de la sensibilité, qui consiste à employer encore un pinceau métallique mou, émoussé à plat, pendant que l'autre électrode, indifférente, est appliquée sur le sternum.

On peut faire à ce procédé la même critique qu'à celui de Bernhardt.

Nous arrivons maintenant à la méthode employée par Erb

Digitized by Google

lui-même pour la recherche de la topographie sensible et l'exploration électrique. Il emploie la méthode monopolaire, l'électrode indifférente étant placée sur le sternum. Son électrode active est formée de 400 fils métalliques fins, revêtus d'un fourreau et vernissés, enfermés dans un tube de caoutchouc d'environ deux centimètres de diamètre. Tous ces fils sont reliés ensemble par une soudure et communiquent avec la gaine métallique qui amène le courant; enfin un manche isolant permet le maniement facile de cette électrode particulière.

D'après son auteur, cette électrode, qui fait, dit-il, l'effet d'une surface métallique, a l'avantage d'offrir au courant de nombreuses entrées dans la peau. Nous ferons cependant trois objections principales à ce moyen d'explorer la sensibilité cutanée :

1° Comme les pinceaux de Bernhardt et de Drosdoff, cette électrode a l'inconvénient de ne pouvoir s'appliquer exactement sur tous les points de la peau : il suffit qu'un poil soit interposé entre la base de l'électrode et l'épiderme pour que le filet nerveux placé en dessous ne soit pas traversé par les lignes de flux.

2° Les conditions d'humidité de l'épiderme peuvent parfaitement ne pas être les mêmes dans tous les points placés en dessous de cette électrode sèche : les parties plus humides laisseront passer un plus grand nombre de lignes de flux que les autres, si bien que la détermination de la sensibilité faite dans la région symétrique pourra ne pas être exactement identique.

3° Cette électrode, formée de fils métalliques, mérite un reproche qui s'adresse à tous les moyens précédemment exposés : si l'on cherche à déterminer l'apparition de la sensation *minima*, il est impossible d'obtenir des mesures exactes en milliampères, car l'effet sensitif est, comme nous l'avons vu plus haut, tellement prompt à se faire sentir avec une électrode métallique à résistance presque nulle, que la lecture

Digitized by Google

de l'intensité est à peu près impossible à faire avec les milliampèresmètres ordinaires. L'intensité n'a pas eu le temps d'acquérir une valeur notable, que déjà l'on ressent une vive douleur.

Pour toutes les raisons que nous venons d'indiquer, il nous a paru prudent de rejeter, pour faire convenablement l'exploration de la sensibilité électrique des différentes régions du corps humain, l'emploi d'électrodes métalliques et sèches.

Des études que nous avons faites sur l'influence de la résistance des électrodes sur la sensibilité, il ressort que pour bien faire cette exploration, il faut commencer par placer l'épiderme dans des conditions telles que sa résistance soit aussi diminuée que possible, et, pour cela, le rendre humide. Cette précaution étant préalablement prise, la lente augmentation de l'intensité, partie de zéro, produit régulièrement l'apparition de la sensation spéciale au niveau de l'électrode active. La lecture du galvanomètre peut alors se faire dans d'excellentes conditions, et l'on peut ainsi avoir une valeur comparative du degré de sensibilité des régions cutanées du corps.

Mais pour que les valeurs marquées par le galvanomètre puissent se comparer entre elles, une condition importante est utile à réaliser : il faut que le degré d'imbibition de l'épiderme soit exactement le même, autrement, nous le savons, les effets sensitifs varient. Pour répondre le mieux possible à ce *desideratum,* nous avons pris une électrode active liquide. Pour cela, nous avons eu recours à une cupule bien rodée à sa base et pouvant bien s'appliquer sur la peau; dans cette cupule, on place de l'eau ordinaire, et un crayon de charbon, maintenu dans un bouchon de caoutchouc, sert à amener le courant.

En laissant cette cupule pendant le même temps sur les différentes régions dont on veut explorer la sensibilité, l'épiderme s'imbibe complètement et toujours de la même façon. Pour évaluer le degré de sensibilité, nous avons pris, non pas

Digitized by Google

le moment où il se produit de la douleur, mais bien le moment où le sujet perçoit la sensation *minima* occasionnée par le passage de courant. Nous avons dit à plusieurs reprises les avantages qu'il y a à choisir ce seuil de l'excitation sensitive, lorsqu'on veut obtenir une série de sensations vraiment comparables entre elles. Enfin, pour étudier complètement la topographie de la sensibilité, il nous a paru utile de rechercher l'apparition de la sensation, non pas avec un seul pôle, mais bien avec les deux pôles successivement.

Nous allons maintenant faire connaître les résultats que nous avons obtenus. La surface de la cupule contenant l'eau et dont le fond était formé par la peau, était de 7 centimètres carrés.

Le sujet sur lequel la détermination de la topographie sensible était faite, avait, au préalable, pris un bain alcalin, et c'était aussitôt ce nettoyage du corps opéré que les recherches étaient entreprises.

Le rhéostat utilisé a été, dans ces expériences, celui que nous avons décrit plus haut et qui permet de changer le sens du courant sans aucune secousse. La cupule restait en place pendant trois minutes avant de commencer à faire passer le courant. L'imbibition de l'épiderme pouvait être considérée, dans ces conditions, comme étant toujours la même :

	Régions explorées.	Pôle négatif.	Pôle positif.
PARTIE ANTÉRIEURE DU CORPS.	Front	0,5 mA.	1,4 mA.
	Tempes	0,3 —	0,8 —
	Joue (face antérieure)	0,4 —	1 —
	— (face latérale)	0,5 —	1,2 —
	Menton	0,7 —	1,6 —
	Cou (face antéro-latérale)	0,8 —	1,9 —
	Épaule (face supérieure)	1,5 —	2,2 —
	Bras (face antérieure)	1,2 —	2 —
	Avant-bras (face antérre)	1 —	2,1 —
	Poignet (face antérieure	0,6 —	1,5 —
	Main (creux palmaire)	1,5 —	2,2 —
	— (éminence thénar)	1,2 —	2 —
	— (émce hypothénar)	1,8 —	2,2 —

Digitized by Google

	Régions explorées.	Pôle négatif.	Pôle positif.
	Sternum	1,3 mA.	2 mA.
PARTIE ANTÉRIEURE DU CORPS.	Mamelon	0,6 —	1,4 —
	Creux épigastrique	1,6 —	2,6 —
	Abdomen (au milieu)	1,5 —	2,5 —
	— (fosses iliaques)	1,1 —	2 —
	Cuisse (face antérieure)	1,8 —	2,7 —
	— (face externe)	1,4 —	2,3 —
	Scrotum	0,6 —	1 —
	Genou	2 —	2,9 —
	Jambe (face antéro-extne)	2,1 —	2,9 —
	Pied (face dorsale)	2 —	3,1 —

	Régions explorées.	Pôle négatif.	Pôle positif.
PARTIE POSTÉRIEURE DU CORPS.	Nuque	1 mA.	2,1 mA.
	Région dorsale	1,5 —	2,3 —
	Bras (face postérieure)	1,4 —	2,3 —
	Avant-bras (face postre)	1,1 —	2,2 —
	Poignet (face postre)	0,6 —	1,5 —
	Main (face dorsale)	1,4 —	2,1 —
	Région lombaire	1,4 —	2,1 —
	Fesses	1,7 —	2,4 —
	Cuisse (face postérieure)	1,2 —	2 —
	Mollet	1,6 —	2,5 —
	Plante du pied	1,4 —	2,1 —
	Talon	5 —	8 —

L'examen des nombres que nous avons trouvés pour ce sujet, en recommençant chaque détermination de la sensation initiale deux ou trois fois, montre, ce que nous avons vu plusieurs fois dans le cours de ce travail, que l'effet du pôle négatif se fait sentir plus tôt que celui du positif.

Les chiffres contenus dans nos tableaux indiquent que la sensibilité électrique n'est pas également répartie dans tous les points : dans la zone cutanée antérieure du corps, la délicatesse des filets nerveux sensitifs est *maxima* vers la face et le cou; viennent ensuite les membres supérieurs et le tronc, ainsi que les membres inférieurs jusqu'au genou; enfin, la région la moins bien douée, sous le rapport de la sensibilité électrique, est représentée par la jambe et le pied. Sur cette

Digitized by Google

zone antérieure, il faut remarquer que certains points se distinguent, par leur exquise sensibilité, des points voisins ambiants, comme le poignet, le mamelon et le scrotum.

L'électrode indifférente était ici une grande électrode de 1,440 centimètres carrés, qui était placée sous les fesses pendant l'exploration antérieure, et sur l'abdomen pendant l'exploration postérieure.

Nous avons déterminé la topographie sensible sur un autre sujet en prenant comme électrode active, non plus la cupule, mais un tampon bien rembourré servant à faire les examens d'électrodiagnostic. Nous avions soin de bien essuyer chaque place où ce tampon devait être appliqué et de bien humecter cette région avec une masse de coton imbibée d'eau légèrement chaude. Les nombres trouvés de cette manière, et que nous avons sous les yeux dans notre registre d'expériences, sont à peu près du même ordre de grandeur que ceux qui entrent dans le tableau précédent. Nous croyons inutile de les reproduire ici.

Digitized by Google

CHAPITRE III

II. — Courants faradiques.

L'étude de la sensibilité électrique de la peau explorée à l'aide des courants faradiques est aussi intéressante que celle que nous venons de faire pour les courants galvaniques; il est même certain que pour beaucoup de personnes, et peut-être même pour certains médecins, le mot de sensibilité électrique implique l'idée de bobines. C'est la sensation électrique la plus connue; on peut dire qu'aujourd'hui c'est une sensation banale, chacun ayant tenu des rhéophores dans les mains.

Cette sensation produite par le courant faradique a un caractère étrange : elle est le résultat d'une série de sensations pour ainsi dire élémentaires, dont la sommation correspond à l'impression générale éprouvée au niveau de la peau où sont appliquées les électrodes.

Chaque *coup d'induction*, c'est-à-dire chaque courant induit qui correspond à l'un des états variables du courant inducteur et principalement à celui *de rupture*, donne naissance à une sensation courte dans laquelle on peut distinguer un sentiment de choc et un sentiment de picotement. Si le nombre des interruptions du courant inducteur n'est pas très grand et si l'intensité du courant faradique est peu forte, la sensation est celle d'un fourmillement particulier qui est accompagné d'un picotement léger.

Lorsque, par l'un des nombreux procédés connus, on augmente l'intensité, la sensation devient plus profonde et le fourmillement finit par être douloureux : on éprouve alors un sentiment étrange, excentrique et étreignant.

Digitized by Google

L'action des effets thermiques mérite d'être recherchée tout d'abord. Bien que le courant change constamment et à chaque instant de sens, il peut donner naissance à des actions calorifiques. La loi de Joule

$$q = k \times r \times I^2 \times t$$

ne tient pas compte du sens du courant, et l'élévation de température d'un conducteur ne dépend que de la valeur moyenne de l'intensité du courant. C'est d'ailleurs sur ces actions calorifiques qu'est basé le voltsmètre de Cardew.

Il est donc logique de se demander, de même que nous l'avons fait pour les courants galvaniques, si l'effet thermique lié au passage du courant intervient dans la sensation éprouvée. Cette question est d'autant plus intéressante qu'il n'y a eu aucune recherche tentée dans cette voie.

Nous avons opéré à peu près de la même façon que pour les courants galvaniques; aussi nous donnerons ici moins de détails expérimentaux. Nous avons pu, grâce à cette étude antérieure, éviter les tâtonnements et rechercher d'emblée s'il y avait, par l'application du courant faradique, élévation ou abaissement de température sur le point de la peau où se trouvait placée l'élect rode.

Nous avons opéré successivement avec les trois bobines induites de notre appareil, et pour que les phénomènes thermiques cutanés ne fussent pas compliqués par les phénomènes physiques résultant de l'application de la loi de Joule, nous nous sommes servi de l'électrode en verre du professeur Bergonié (*fig.* 2). Nous avons placé dans l'espace annulaire de l'eau, servant d'électrode, dans laquelle plongeait un fil de platine relié à l'un des conducteurs du courant. Dans l'espace central était le thermomètre à température locale de Seguin, passant dans un bouchon de caoutchouc.

Le point où était appliqué ce thermomètre était, dans ces conditions, entouré d'une zone circulaire où se propageait le courant et où avaient lieu les phénomènes vaso-moteurs que

Digitized by Google

le thermomètre ne pouvait manquer de traduire par ses variations forcément indépendantes du courant lui-même.

On attendait, avant de faire passer le courant, que le thermomètre fût bien stationnaire.

1re Expérience. — Résistance du fil secondaire de la bobine, 1 ohm.

Nombre d'interruptions par seconde, 104.

Force électromotrice du courant inducteur, 5,8 volts.

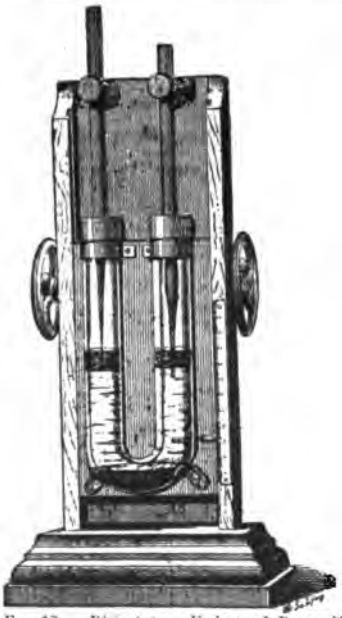


Fig. 12. — Rhéostat en U du prof. Bergonié modifié par l'auteur.

L'électrode est placée sur la face antérieure de l'avant-bras et maintenue en place à l'aide d'un lien. Le courant est gradué par l'emploi du rhéostat en U (*fig.* 12), que nous avons décrit dans les *Archives d'électricité médicale*, 1895, page 234.

Température initiale, 33°,1.

Le courant est amené à une intensité telle qu'il provoque le tétanos des fléchisseurs et que la sensation est très accusée, presque insupportable.

Durée du passage du courant, 5 minutes. Le thermomètre marque, après ce temps-là, 33°,1.

Il n'y a donc eu aucun phénomène thermique appréciable au niveau de la peau; ce qui prouve qu'avec cette bobine à gros fil, les effets vaso-moteurs sont très faibles.

2e Expérience. — Résistance du fil secondaire, 15 ohms.

Nombre d'interruptions par seconde, 104.

Force électromotrice du courant inducteur, 5,8 volts.

La cupule est placée sur la région symétrique, de l'autre côté de l'avant-bras.

Digitized by Google

Température initiate, 33°,3.

Durée du passage du courant, 5 minutes :

Après la 1re minute.....	T =	33°3
Après la 2e —	T =	33,35
Après la 3e —	T =	33,35
Après la 4e —	T =	33,4
Après la 5e —	T =	33,45

Il y a eu, comme on voit, une légère élévation de température égale à 0°,15. Les phénomènes vaso-moteurs sont peu importants : la peau ne présente, en effet, aucune rougeur lorsqu'on a enlevé l'électrode.

3e Expérience. — Résistance du fil secondaire de la bobine employée, 1,000 ohms.

Nombre d'interruptions par seconde, 104.

Force électromotrice inductrice, 5,8 volts.

La cupule de verre est appliquée sur l'avant-bras, du même côté que dans l'expérience 1, mais un peu plus haut, près du pli du coude.

Température initiale, 33°,7.

Durée de passage du courant, 5 minutes :

Après la 1re minute.....	T =	33°7
Après la 2e —	T =	33,75
Après la 3e —	T =	33,85
Après la 4e —	T =	33,9
Après la 5e —	T =	34,0

L'élévation de température est de 0°,3. Lorsqu'on a enlevé l'électrode, on voit que la zone annulaire par où entrait le courant présente une coloration rosée qui s'étend jusqu'au centre de la région recouverte par la cupule.

La sensation qui, dans cette expérience, accompagnait la contraction tétanique des muscles de l'avant-bras était très douloureuse et difficile à supporter.

Il résulte bien de ces expériences que la sensation produite au niveau de la peau par le passage des courants faradiques ne peut pas être rapportée à un effet thermique.

Digitized by Google

Ce n'est pas en causant une élévation de température que les courants faradiques impressionnent nos nerfs sensibles de la peau, lorsqu'on applique ces courants à l'aide d'électrodes humides. S'il y avait dû avoir augmentation de la température locale, nous l'aurions sûrement constatée dans nos expériences où l'intensité du courant était portée à une valeur aussi élevée que possible, produisant la sensation la plus douloureuse.

Pinceau faradique. — Nous avons pensé à étudier aussi ce qui se passe, au point de vue des effets thermiques, lorsqu'on utilise une autre espèce d'électrode quelquefois employée, le *pinceau faradique* de Duchenne de Boulogne.

Comme on sait, ce pinceau est utilisé pour provoquer de fortes excitations des nerfs sensitifs dans les cas d'anesthésie cutanée. Duchenne a indiqué trois moyens de se servir de ce pinceau à fils métalliques : le premier consiste à parcourir la surface malade en promenant le pinceau sans lui laisser abandonner la peau; le deuxième consiste à frapper légèrement la peau avec l'extrémité des balais (Duchenne appelle ce procédé la *fustigation électrique*); le troisième consiste à appliquer le pinceau sur un point donné de la peau et à le laisser en place aussi longtemps que peut le supporter le malade : c'est le *moxa électrique* de Duchenne. Ce dernier procédé est le plus douloureux des trois; aussi c'est lui que nous avons étudié, car s'il doit y avoir des phénomènes thermiques liés à la sensation cutanée, c'est dans ce mode d'application qu'ils doivent être le plus prononcés.

Nous avons pris un pinceau en fils de laiton, comme ceux qui se trouvent dans le commerce et qui ne manquent jamais dans une de ces petites boîtes si dangereuses que trop de malades ont entre les mains. Nous avons disposé les fils de ce pinceau autour du réservoir aplati du thermomètre de Seguin, auquel il était fixé par un lien de caoutchouc. Ce système passait dans l'ouverture d'une petite cupule en fibre végétale qui servait à le maintenir et qui était fixée sur l'avant-bras

Digitized by Google

par un lien élastique. Nous devons ajouter que les expériences qui suivent, faites avec ce pinceau, ont été pratiquées sur nous-même, car on ne trouve pas facilement de sujets qui veuillent s'y prêter, à cause de la douleur extrême causée par ce moxa.

1re Expérience. — Bobine de 1,000 ohms, à fil fin.

Nombre d'interruptions par seconde, 94.

Force électromotrice inductrice, 8,7 volts.

Température initiale, 31°,2.

On fait passer le courant qui est gradué avec le rhéostat en U; la douleur est très vive, quoique celui-ci soit à peine au-dessus de zéro :

Après la	1re minute.....	T = 31°3
Après la	2e —	T = 31,4
Après la	3e —	T = 31,45
Après la	4e —	T = 31,5
Après la	5e —	T = 31,6

On coupe le circuit à ce moment; mais nous continuons à observer le thermomètre pour bien connaître l'allure du phénomène :

Après la	6e minute.....	T = 31°7
Après la	7e —	T = 31,8
Après la	8e —	T = 31,85
Après la	9e —	T = 31,8
Après la	10e —	T = 31,75
Après la	11e —	T = 31,7
Après la	12e —	T = 31,6
Après la	13e —	T = 31,5
Après la	14e —	T = 31,3

La peau qui entoure le point où sont appliqués le thermomètre et le pinceau, présente une vive rougeur. L'élévation de température a été de 0°,65. Il y a donc, dans ce cas, des phénomènes vaso-moteurs appréciables; mais l'effet thermique est loin cependant de pouvoir fournir l'explication de la très forte sensation due au passage du courant.

Digitized by Google

2e Expérience. — Bobine de 15 omhs, à fil moyen.

Nombre d'interruptions par seconde, 94.

Force électromotrice du courant induit, 8,9 volts.

Température initiale, 31°,2 :

Après la	1re minute.....	T = 31°3
Après la	2e —	T = 31,45
Après la	3e —	T = 31,5
Après la	4e —	T = 31,55
Après la	5e —	T = 31,6

On arrête le courant et nous observons le thermomètre, qui indique :

Après la	6e minute.....	T = 31°6
Après la	7e —	T = 31,6
Après la	8e —	T = 31,5
Après la	9e —	T = 31,4
Après la	10e —	T = 31,3

L'élévation de température, moins forte que dans le cas de la bobine à fil fin, est ici de 0°,4. La peau est colorée au point où était appliqué le balai, mais bien moins que dans l'expérience précédente.

Il faut noter, de plus, que la sensation a été moins vive et bien plus supportable qu'avec la bobine à fil fin.

3e Expérience. — Bobine de 1 ohm, fil gros.

Nombre d'interruptions, 94 par seconde.

Force électromotrice inductrice, 8,7 volts.

Température initiale, 31°2 :

Après la	1re minute.....	T = 31°2
Après la	2e —	T = 31,2
Après la	3e —	T = 31,2
Après la	4e —	T = 31,25
Après la	5e —	T = 31,3

On coupe le circuit, et on note successivement :

Après la	6e minute.....	T = 31°3
Après la	7e —	T = 31,25
Après la	8e —	T = 31,25
Après la	9e —	T = 31,2
Après la	10e —	T = 31,2

Digitized by Google

L'élévation de température n'est que de 0°,1; le point où était le balai ne présente pas la rougeur des deux expériences précédentes. Enfin, la sensation, quoique encore vive, n'est pas douloureuse comme dans les deux premiers cas.

Ainsi, par l'emploi du pinceau faradique et avec des intensités occasionnant des sensations douloureuses, on a eu les élévations thermométriques suivantes :

Bobine de 1,000 ω.....	0°65
Bobine de 15 ω.....	0,4
Bobine de 1 ω.....	0,1

Dans le premier cas, l'élévation *maxima* n'a pas eu lieu pendant le passage du courant, mais 3 minutes après seulement; c'est-à-dire qu'une fois le courant arrêté, la température a continué à croître jusque vers la 8e minute, pour ensuite décroître lentement.

Dans la deuxième expérience, la température n'a pas continué sa marche ascendante après l'ouverture du circuit, mais elle s'est maintenue à la même valeur pendant 3 minutes avant de commencer à diminuer.

Enfin, avec la bobine à fil gros, la température, qui avait augmenté de 0°,1, s'est à peine maintenue une minute et a repris sa valeur initiale très rapidement.

Les effets vaso-moteurs sont donc bien différents, suivant la bobine employée; mais les effets thermiques sont assurément insuffisants pour permettre de penser que la sensation cutanée doit sa cause à une élévation de température.

Quoi qu'il en soit, les expériences que nous venons d'exposer étaient, il nous semble, utiles, puisque l'on n'avait aucune donnée précise sur ce point.

La définition complète des conditions physiques dans lesquelles on se trouve placé lorsqu'on excite et qu'on explore la sensibilité électrique, est de beaucoup moins facile à faire dans le cas des courants faradiques que dans le cas des courants galvaniques.

Digitized by Google

Cette difficulté tient à ce que nous ne possédons pas encore des appareils commodes et pratiques pour déterminer la force électromotrice de ces courants, leur intensité, leur forme.

Lorsqu'on parcourt les auteurs qui ont le mieux précisé les conditions dans lesquelles ils se sont placés pour faire, soit des recherches d'excitabilité motrice ou sensitive, soit des applications thérapeutiques de ces courants, on constate que la seule mesure qu'ils indiquent est l'écartement des bobines. La bobine induite est placée à telle distance de la bobine inductrice, et c'est tout.

On ne peut pas admettre que ce soit là une mesure de quelque valeur. On conçoit, en effet, combien peuvent être différents les effets produits, même par deux appareils identiques, dont les bobines sont placées à la même distance : ces effets varient avec la force électromotrice inductrice, avec le nombre des interruptions, avec la façon dont ces interruptions sont faites, avec la capacité du condensateur *(s'il y en a un)*, etc.

On ne peut donc, en aucune façon, prendre ces distances comme un moyen de mesure, et il est même étonnant de voir avec quelle persistance les auteurs continuent à employer cette détermination.

La durée des courants induits est un élément d'une très grande importance, au point de vue physiologique surtout et pour les phénomènes sensitifs. Malheureusement, il est difficile d'en connaître exactement la valeur, qui varie avec la façon dont l'interrupteur se comporte et avec le genre d'interrupteur. Cependant, d'après Blaserna (1), on peut admettre comme ordre de grandeur les nombres suivants :

Courant de rupture..... $T = 0{,}00028$ seconde.
Courant de fermeture..... $T = 0{,}0005$ — .

Si on appelle n le nombre d'interruptions effectué par le trembleur d'un appareil faradique, il est évident que le temps

(1) Boudet de Paris, *Élect. méd.*, p. 251.

Digitized by Google

compris entre le *commencement* du courant induit de rupture et la *fin* du courant induit de fermeture est égale à $\frac{1}{n}$ de seconde. Or, pratiquement, ce nombre n a pour valeur 80 à 120; mais donnons-lui une valeur plus grande, par exemple 228, que nous trouverons plus loin dans quelques expériences.

Le temps qui s'écoule entre A et B (*fig.* 13) est ici égal à $\frac{1}{228}$ de seconde, soit $0^s,00438$. Il en résulte évidemment que si Aa vaut $0^s,0005$ et Bb 0^s00028, la fin a du courant induit de fermeture et le commencement B du courant de rupture sont séparés par un intervalle x tel que l'on ait

$$0^s00028 + x + 0^s0005 = 0^s00438$$

D'où

$$x = 0^s0036$$

Cet intervalle est donc environ 10 fois plus grand que la moyenne des durées des courants induits.

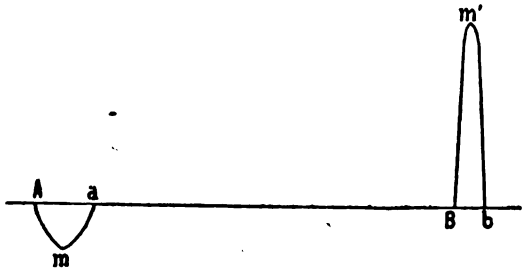


Fig. 13. — Forme du courant faradique. A*ma*, onde de fermeture; B*m'b*, onde de rupture.

C'est donc par la série de courbes A*ma*, B*m'b*, etc., qu'il faut représenter graphiquement les courants faradiques, et non par un trait continu. Nous verrons plus loin qu'il n'en est pas ainsi d'une autre catégorie de courants alternatifs, les courants sinusoïdaux, qui, eux, sont continus.

Nous devons indiquer ici la composition de l'appareil qui

Digitized by Google

nous a servi dans nos expériences sur la sensibilité. C'est celui de Dubois-Reymond, construit par Gaiffe.

La bobine primaire est formée d'un fil de sept dixièmes de millimètre de diamètre et d'une longueur de 100 mètres. La résistance de cette bobine est de 4,3 ohms.

Autour de cette bobine peuvent être disposées à volonté l'une des trois bobines suivantes :

	Longueurs.	Diamètres.	Résistances.
	mètres	millim.	
1° Bobine à fil fin.....	1150	15/100	1000 ohms
2° Bobine à fil moyen.....	357	7/10	15 —
3° Bobine à fil gros	96	14/10	1 —

Les interruptions sont produites à l'aide du trembleur à lame élastique de Neef. La seule donnée qui nous manque, malheureusement, c'est, comme nous l'avons déjà dit, la valeur du temps de chaque interruption, fermeture et rupture; il faut bien reconnaître que c'est le facteur le plus important, comme nous le verrons plus tard.

Influence du condensateur de Fizeau. — On sait quelle influence possèdent sur la valeur de la force électromotrice d'un appareil d'induction : 1° l'intensité du courant inducteur; 2° la résistance de la bobine induite employée; 3° la durée des états variables de fermeture ou de rupture.

Sur la sensibilité électrique de la peau, ces différents éléments jouent un rôle aussi grand. Mais un point qu'il faut examiner avec soin et qui n'a pas été mis en évidence jusqu'ici, c'est l'adjonction d'un condensateur à la bobine.

En d'autres termes, un appareil faradique sans condensateur produit-il sur la sensibilité électrique les mêmes effets que s'il est muni d'un condensateur?

On sait que c'est Fizeau qui a, le premier, proposé d'adjoindre un condensateur aux bobines de Ruhmkorff. Ce con-

Digitized by Google

densateur est placé en dérivation sur le *circuit inducteur* de chaque côté de l'interrupteur (*fig.* 14) en A et B.

Il était intéressant de rechercher l'influence de l'adjonction d'un condensateur à notre appareil faradique et de savoir comment la sensibilité cutanée variait avec la *capacité* de ce condensateur.

L'appareil à chariot dont nous nous sommes servi ne possédait pas de condensateur. C'est ce qui a lieu, en général, dans tous ces appareils à glissement. Nous avons dû adapter deux fils permettant d'introduire un condensateur donné ou de le remplacer par d'autres de capacité différente.

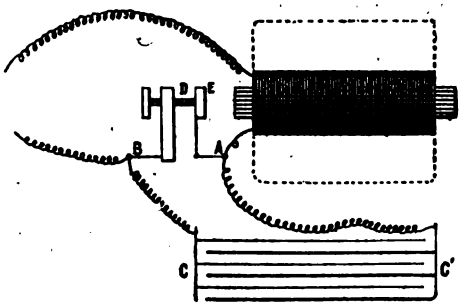


FIG. 14. — Bobine d'induction munie d'un condensateur CC'.

Pour savoir d'abord si l'adjonction d'un condensateur avait une influence quelconque sur la sensibilité farado-cutanée, nous avons pris 3 condensateurs de capacités :

1/4 microfarad.
1/2 microfarad.
1 microfarad.

et nous avons cherché à l'aide de notre rhéostat, décrit à propos de l'étude des secousses sensibles, à quel moment se produisait la première sensation, à mesure que l'intensité du courant augmentait.

L'électrode était ici une masse formée de 64 feuilles de papier buvard de 5°5 sur 7°, placée sur l'avant-bras.

Digitized by Google

Voici les résultats obtenus :

	Divisions d Rhéostat.
Sans condensateur	62
Condensateur de 1 mf.....	59
— de 1/2 mf.....	48
— de 1/4 mf.....	40

Nous devons indiquer que la bobine induite était celle dont la résistance est de 1 ohm, par conséquent à gros fil.

Les nombres qui précèdent montrent que la sensibilité électrique varie suivant qu'on se sert ou non d'un condensateur, et avec la capacité du condensateur. Nous voyons d'abord que l'adjonction d'un condensateur a eu pour effet de nécessiter une augmentation de résistance du rhéostat pour que la sensation *minima* soit perçue.

Il y a donc eu accroissement de la force électromotrice du courant induit, puisque, pour obtenir la même sensation, il a fallu interposer une résistance plus grande : voilà un premier résultat.

Mais un autre point, qui était au moins imprévu, c'est que l'effet sensitif n'est pas du tout proportionnel à la capacité du condensateur.

On aurait pu penser peut-être que le condensateur de 1 microfarad devait agir plus efficacement que les autres sur l'extra-courant de rupture et diminuer davantage sa durée.

L'étude de la sensibilité nous apprend qu'il n'en est rien; c'est, au contraire, *avec la bobine employée,* le condensateur de plus faible capacité qui a le mieux agi sur cette durée de l'extra-courant, puisque c'est avec lui qu'il a fallu donner au rhéostat la plus grande résistance.

Il était tout indiqué, après d'aussi intéressantes constatations, d'étudier l'influence de la capacité du condensateur *pour chacune des trois bobines* de notre appareil; il fallait évidemment, pour tirer des conclusions exactes, se placer dans les mêmes conditions pour les 3 bobines.

La force électromotrice inductrice était de 5,8 volts.

Digitized by Google

L'intensité du courant inducteur, de 1,35 ampère.

Le nombre d'interruptions (nous reviendrons plus tard sur sa mesure), de 104 par seconde.

L'électrode qui a servi pour ces expériences est la cupule dont nous avons parlé déjà dans le chapitre des courants galvaniques; l'eau qu'elle contenait plaçait toujours l'épiderme dans les mêmes conditions d'humidité. Surface de l'électrode, 7 centimètres carrés.

On cherchait toujours le moment de la sensation *minima*, à l'aide du rhéostat en U :

1° *Bobine induite de 1 ohm.*

	Divisions du rhéostat.
Sans condensateur.....	93
Condensateur de 1 mf.....	83
— de 1/2 mf.....	78

2° *Bobine induite de 15 ohms.*

Sans condensateur	44
Condensateur de 1 mf.....	42
— de 1/2 mf.....	42

3° *Bobine induite de 1,000 ohms.*

Sans condensateur.....	16
Condensateur de 1 mf.....	11
— de 1/2 mf.....	15

On voit qu'avec la bobine à gros fil, c'est le condensateur de 1/2 microfarad qui a produit la sensation *minima* avec la plus grande résistance, ainsi que nous l'avions déjà constaté dans l'expérience préliminaire rapportée plus haut. Avec la bobine à fil fin, de 1,000 ohms de résistance, c'est, au contraire, le condensateur de plus grande capacité, 1 microfarad, qui a exigé la plus grande résistance du rhéostat. Enfin, avec la bobine à fil moyen, la capacité du condensateur ne paraît pas modifier beaucoup le moment d'apparition de la sensation cutanée.

Digitized by Google

Ces expériences ont des conséquences pratiques d'une certaine valeur au point de vue du choix de la *capacité du condensateur* à adjoindre à une bobine donnée; on devra prendre la capacité avec laquelle l'effet sensitif demande la plus grande résistance du rhéostat, car c'est dans ces conditions que l'étincelle de l'extra-courant est le mieux supprimée et sa durée le plus fortement diminuée. Par conséquent, pour notre appareil, on choisira

Pour la bobine de 1ω, une faible capacité.
— de 15ω, une capacité quelconque.
— de 1,000ω, la plus grande capacité.

L'emploi d'un condensateur présente de grands avantages : en rendant régulières les interruptions produites par le trembleur, l'effet sensitif est bien plus doux et la sensation bien plus supportable pour une même position du rhéostat.

C'est ce qu'ont mis en évidence nos expériences; elles ont permis, de plus, de savoir de quelle façon la capacité agit sur la modification de la durée de l'état variable de rupture, c'est un exemple de plus où l'on voit les phénomènes physiologiques venir en aide aux études physiques pures.

Influence du nombre des interruptions. — Un élément d'une grande importance au point de vue des effets sensitifs des courants faradiques, c'est le nombre d'alternances que produit l'interrupteur de l'appareil. Ce facteur est aussi essentiel pour la question que nous étudions que l'intensité du courant inducteur ou que la résistance de la bobine induite. Cependant, dans les Traités d'électricité médicale ou d'électrothérapie, ou encore dans les Mémoires des auteurs qui ont étudié les courants faradiques, on ne trouve presque jamais mentionné le nombre d'interruptions effectué par le trembleur.

Ainsi que l'indique Erb dans son *Traité d'Électrothérapie*, l'expérience montre que des interruptions fréquentes produi-

Digitized by Google

sent sur les nerfs sensibles une action physiologique beaucoup plus intense que les interruptions rares (1).

Mais aucune étude régulière n'a été entreprise sur l'influence de ce nombre d'interruptions sur la sensibilité électrique. Nous allons exposer les recherches que nous avons faites sur ce sujet; ensuite nous indiquerons la méthode que nous avons utilisée pour déterminer ce nombre d'interruptions qui figure dans nos expériences au même titre que l'intensité du courant inducteur, que la résistance de la bobine induite, etc.

Commençons d'abord par rechercher, à l'aide de notre rhéostat, comment agissent sur les nerfs sensitifs le courant de rupture et le courant de fermeture, lorsqu'il n'y a qu'une seule interruption ou un seul choc d'induction. Nous supprimions le trembleur en vissant à fond la vis de contact et nous produisions les fermetures et les ruptures au moyen d'un interrupteur à pointe sur mercure.

Ayant placé une électrode indifférente dans le dos, au-dessous de la nuque, nous fixions une petite électrode de 7 centimètres carrés sur la surface dorsale de l'avant-bras.

Notre rhéostat (*fig.* 11) étant au zéro, on l'élève peu à peu en produisant des ouvertures et des fermetures du courant inducteur, très lentement et espacées.

La première sensation éprouvée au niveau de l'électrode a eu lieu lorsque le rhéostat était à la division 46; cette sensation correspond à la *rupture* du courant. Pour obtenir une sensation *minima* à la fermeture, le rhéostat a dû être amené à la division 58.

Il a donc fallu diminuer beaucoup la résistance du circuit pour que le courant induit de fermeture impressionne les nerfs sensibles.

En recommençant l'expérience, on trouve

Courant de rupture.	Courant de fermeture.
45	57

(1) Erb, *loc. cit.*, p. 91.

Digitized by Google

Ainsi le choc d'induction correspondant à la rupture a agi beaucoup plus efficacement sur les nerfs sensitifs que celui qui correspond à la fermeture.

Nous allons maintenant voir comment varie la sensibilité lorsque le nombre des interruptions augmente progressivement.

Pour obtenir des interruptions lentes, nous nous sommes servi du métronome de Verdin, qui remplaçait alors le trembleur de l'appareil. Nous avons expérimenté successivement avec les trois bobines. Dans les interruptions lentes, il est facile, en suivant le mouvement du balancier, de savoir à quelle oscillation (droite ou gauche) correspondent la rupture et la fermeture du courant. Nous avons donc déterminé, par la division marquée sur le rhéostat, le moment d'apparition des sensations cutanées à la rupture et ensuite le moment où, la sensation de rupture existant, on éprouvait une sensation à la fermeture :

1° *Bobine induite à gros fil.* R = 1 ω.

	Rupture.	Fermeture
1 oscillation par seconde.....	85	91
2 — —	95	120
4 — —	105	125

2° *Bobine induite à fil moyen.* R = 15 ω.

1 oscillation par seconde.....	60	65
2 — —	65	70
— —	70	75

3° *Bobine induite à fil gros.* R = 1000 ω.

1 oscillation par seconde.....	40	41
2 — —	40	45
— —	45	50

À l'inspection de ces chiffres, on voit que la sensibilité a été excitée de telle façon que le rhéostat a dû être élevé chaque fois que le nombre de chocs a été en augmentant. Mais la quantité dont il a fallu diminuer la résistance du circuit est

Digitized by Google

d'autant moins grande que la bobine a une plus grande résistance.

Il y a une limite cependant après laquelle l'accroissement du nombre des interruptions par seconde, au lieu de nécessiter une diminution de la résistance, oblige à descendre le rhéostat pour la sensation *minima*.

Voici trois expériences qui le prouvent bien :

Bobine à fil fin..... $R = 1000\,\omega$.

On cherche à quelle hauteur il faut placer le rhéostat pour que la sensation initiale soit perçue :

Nombre d'interruptions par seconde.	Divisions du rhéostat.
126	51
196	47
228	42

On voit qu'ici, il a fallu accroître la résistance du circuit à mesure que le nombre des interruptions a augmenté, pour obtenir toujours la même sensation. L'effet sensitif, pour ces rapides alternances, est donc très nettement proportionnel au nombre des interruptions.

La cause physique de ces résultats doit être recherchée dans le facteur t de la formule, qui donne la force électromotrice induite moyenne :

$$e = \frac{k \times I \times r^2}{t}.$$

Il est très probable que l'interruption du courant inducteur se fait d'une façon différente, suivant la vitesse du trembleur de l'appareil faradique, en sorte que la durée de la variation du flux est liée précisément à la vitesse du trembleur.

Plus le nombre des interruptions est considérable, moins l'état variable de rupture est long et, par conséquent, plus la force électromotrice est grande. L'accroissement de la force électromotrice du courant induit suffit alors pour expliquer l'augmentation des effets sensitifs constatés dans nos expériences.

Digitized by Google

La variation de l'excitation des nerfs sensibles avec le nombre d'interruptions du trembleur fait que ce nombre d'interruptions est un élément important qui doit être mesuré et indiqué lorsque l'on s'occupe de l'étude de la sensibilité électrique, puisque, toutes choses égales d'ailleurs, il modifie l'excitation.

Nous devons donc indiquer comment nous avons opéré pour mesurer le nombre des interruptions de notre appareil faradique.

Nous avons appliqué la méthode graphique. A l'aide d'un chronographe, nous avons inscrit sur le cylindre enregistreur de Marey, placé à l'axe de vitesse maxima, les vibrations d'un diapason effectuant 100 vibrations doubles par seconde; on inscrivait ensuite les vibrations correspondant aux interruptions du trembleur. Pour cela, on plaçait le chronographe en dérivation sur le courant inducteur, de part et d'autre du trembleur. Le stylet du chronographe vibrant synchroniquement avec la lame du trembleur, l'inscription sur le cylindre enfumé se fait très facilement. Il suffit, pour apprécier le nombre d'interruptions, de tracer deux génératrices correspondant à 50 vibrations, par exemple, du diapason étalonné et de compter les dents du tracé que l'on veut étudier. Si l'on compte, par exemple, 98 dents, cela indique que pendant une demi-seconde (50 vibrations du diapason) le trembleur a interrompu 98 fois le courant inducteur (rupture et fermeture) et que, par conséquent, en une seconde, il y a eu 196 alternances.

Cette méthode est très simple : au moment de faire une expérience, on introduit le chronographe en dérivation ; on trace une partie de la circonférence du cylindre, et l'on a le nombre d'interruptions, qu'on peut ne compter qu'à la fin de l'expérience si l'on veut.

Il serait encore plus commode d'avoir sur l'appareil faradique lui-même un tachymètre *ad hoc* permettant de lire *immédiatement* la vitesse du trembleur, c'est-à-dire le nombre

Digitized by Google

d'interruptions par seconde; de cette façon, en agissant sur la vis de contact, on pourrait donner à l'appareil telle vitesse que l'on désirerait, et l'on pourrait ainsi se placer facilement dans des conditions bien déterminées.

Influence de l'augmentation de la capacité des bobines induites. — Le facteur t, qui entre dans la formule

$$e = \frac{k.I.r^2}{t}$$

a, comme on sait, une importance capitale dans les phénomènes sensitifs produits par les courants faradiques. On peut se demander comment varie ce temps t lorsqu'on modifie la *capacité de la bobine induite.*

On sait que l'on a

$$q = i \times t$$

et aussi

$$q = C \times V,$$

C désignant la capacité de la bobine et V la différence du potentiel aux bornes de la bobine. Mais la loi d'Ohm donne

$$i = \frac{V}{R},$$

ou

$$V = R \times i.$$

Par suite, on a

$$q = i \,.\, t = C \,.\, R \,.\, i,$$

ou

$$t = C \times R.$$

Or, la résistance de la bobine est constante; par conséquent, le temps du courant induit, de rupture ou de fermeture, est proportionnel à la capacité de la bobine.

La capacité d'une bobine peut être modifiée à l'aide d'un procédé indiqué par Masson [1], et qui consiste à placer en

[(1) Gavarret, *Traité d'Électricité*, p. 299.

Digitized by Google

dérivation sur la bobine induite un condensateur. Ce condensateur est indépendant, cela va sans dire, de celui que possède déjà la bobine et qui est en dérivation sur le courant inducteur.

Dans ces conditions, M. le professeur d'Arsonval a constaté que les effets sensitifs étaient diminués, tandis que les phénomènes moteurs étaient conservés. On comprend que si la capacité d'une bobine est de 1/100 de microfarad (la durée t de la décharge étant de $0^s,00025$) et que l'on vienne à augmenter cette capacité en la rendant 10 fois plus grande, par exemple, la durée de la décharge deviendra $0^s,0025$.

La contraction musculaire persiste malgré l'augmentation du temps de l'état variable, mais la douleur que provoque le courant faradique est diminuée.

M. d'Arsonval a montré que, dans le cas de dégénérescence du muscle, on pouvait tout aussi bien produire la réaction caractéristique avec les courants faradiques quand la bobine induite est munie d'un condensateur qu'avec le courant galvanique. Il a reconnu que si cette réaction n'avait pas lieu ordinairement avec le courant faradique, c'est à cause de la trop faible durée des états variables.

Les phénomènes sensitifs sont, comme nous venons de le voir, très efficacement influencés par l'allongement du temps de la décharge d'une bobine faradique, à tel point qu'ils disparaissent presque entièrement. Nous avons cru intéressant d'étudier la variation de la sensibilité électrique avec la durée des décharges, pour une même bobine, et de voir ce qui se passe au niveau des terminaisons nerveuses lorsque l'on emploie différents condensateurs, et en prenant successivement nos trois bobines induites, dont les capacités propres sont évidemment très différentes. Nous avions à notre disposition 4 condensateurs de capacités égales respectivement à

1/4 microfarad.
1/2 —
1 —
15 —

Digitized by Google

Cette dernière capacité est celle du condensateur de la grosse bobine de Ruhmkorff du laboratoire de physique médicale de Bordeaux.

Pour apprécier l'influence de l'augmentation du temps *t* sur les effets sensitifs, nous avons pris la sensation *minima* produite au niveau de l'électrode active, en notant la division correspondante indiquée par le rhéostat en U (*fig.* 11). Dans chaque série d'expériences, nous avons noté l'intensité du courant inducteur et le nombre d'interruptions effectuées par le trembleur. L'électrode active est encore ici formée par notre cupule pleine d'eau, qui maintient constantes les conditions d'humidité et d'imbibition de l'épiderme :

1° *Bobine induite à fil fin.* R = 1000 ω.

Intensité du courant inducteur..	2 ampères.
Nombre d'interruptions.....	120 par seconde.

La sensation initiale, lorsque la bobine agit seule, se produit à la division 25 du rhéostat. On place alors en dérivation un condensateur de 1/4 de microfarad; pour que la sensation soit perçue, il faut diminuer la résistance du rhéostat et le placer à la division 41.

Avec un condensateur de 1/2 microfarad, la sensation est encore reculée, et n'a lieu qu'à la division 48.

Avec 1 microfarad, la sensation *minima* est perçue quand le rhéostat marque 51.

Enfin, le condensateur de 15 microfarads produit sur la sensibilité un effet assez curieux : on a beau élever le rhéostat à fond, de façon que les charbons plongent complètement, on n'éprouve aucune sensation. Bien plus, on supprime le rhéostat du circuit, aucun effet, ni moteur, ni sensitif, n'est perçu! Si on supprimait la dérivation du condensateur, la secousse motrice et surtout sensitive serait tellement forte qu'il y aurait du danger à la recevoir. L'effet de cette énorme capacité a donc été d'allonger tellement la durée du courant, et de rup-

Digitized by Google

ture et de fermeture, que la force électromotrice est insuffisante à impressionner nos nerfs moteurs et nos terminaisons sensitives. Ce résultat est, il nous semble, très intéressant.

En somme, l'augmentation de la capacité de la bobine induite de 1,000 ω à l'aide de condensateurs de plus en plus grands, a nécessité une résistance de moins en moins élevée, c'est-à-dire que la sensibilité a diminué en même temps que la capacité de la bobine augmentait. Le tableau suivant résume les résultats :

	Divisions du Rhéostat.	
Bobine seule	25	pour la production de la sensation *minima*.
Capacité augmentée par 1/4 mf.	41	
— par 1/2 —	48	
— par 1 —	51	
— par 15 —	0	aucune sensation.

2° *Bobine à fil moyen.* R = 15 ω.

Intensité du courant inducteur.. 2 Ampères.
Nombre d'interruptions..... 120 par seconde.

La bobine agissant seule produit la sensation initiale lorsque le rhéostat est à la division 47. On place en dérivation aux bornes de la bobine induite les différents condensateurs énumérés ci-dessus, et l'on constate que le rhéostat doit être de plus en plus élevé, c'est-à-dire que sa résistance doit être diminuée de plus en plus pour que la même sensation, celle du début, soit perçue. Les chiffres obtenus sont les suivants :

Bobine seule.....	47
Capacité augmentée par 1/4 mf.....	48
— par 1/2 —	49
— par 1 —	53
— par 15 —	58

Comme on le voit, l'influence des condensateurs est loin d'avoir été aussi grande sur l'allongement du temps de la décharge induite de cette bobine que sur celui de la bobine à fil fin. Les différentes divisions indiquées par le rhéostat se suivent ici de très près. L'énorme capacité de 15 microfarads

Digitized by Google

n'a même pas beaucoup diminué l'effet sensitif, puisque à la division 58 la sensation a été perçue.

3° *Bobine à fil gros*. R = 1 ω.

Intensité du courant inducteur..	2 ampères.
Nombre d'interruptions	120 par seconde.

L'influence des différents condensateurs placés en dérivation successivement sur cette bobine est bien remarquable. La bobine seule commence à agir sur les nerfs sensitifs quand le rhéostat est à la division 59.

Avec 1/4 de microfarad en dérivation, la sensation *minima* est perçue à la division 50, c'est-à-dire avec une résistance plus grande. Avec le condensateur de 1/2 microfarad, la sensation initiale apparaît à la division 52.

Avec le condensateur de 1 microfarad, la sensation a lieu pour la position 56 du rhéostat.

Enfin, le condensateur de 15 microfarads nécessite une diminution de la résistance, puisque le rhéostat doit être placé à la division 67.

Ainsi, pour les capacités 1/4, 1/2, 1 microfarad, l'effet sensitif a été *plus intense* qu'avec la bobine seule, puisque l'on a dû, pour obtenir la même sensation, augmenter la résistance du circuit.

L'équation

$$t = C \times R$$

montre que la capacité de cette bobine a été probablement diminuée par l'adjonction en dérivation des capacités 1/4, 1/2, 1 microfarad, puisque le temps t a été, non pas augmenté, mais au contraire diminué. Il n'y a qu'avec la capacité de 15 microfarads que la capacité a été augmentée, car, pour que les nerfs sensitifs cutanés soient excités, il a fallu diminuer la résistance en élevant davantage le rhéostat.

Les expériences qui précèdent ont été faites au laboratoire de physique de la Faculté de Bordeaux en août et septembre 1894.

Digitized by Google

Depuis cette époque, nous avons continué au laboratoire de physique de la Faculté de médecine de Lyon l'étude de la variation de la sensibilité électrique sous l'influence de condensateurs placés en dérivation sur la bobine induite. Cette étude nous a même conduit à trouver une nouvelle méthode de mesure des capacités électriques. Nous allons mentionner la suite de nos recherches.

Les trois bobines dont nous nous sommes servi avaient pour constantes les nombres suivants :

	Diamètre du fil.	Longueur	
1° Bobine à fil fin.....	2/10 de $^{m}/_{m}$	1300^{m}	R = 668 ω.
2° — à fil moyen...	5/10 —	475^{m}	R = 38 ω.
3° — à fil gros.....	13/10 —	60^{m}	R = 0$^{\omega}$72.

Pour apprécier l'influence de l'augmentation de capacité de chaque bobine, nous nous sommes servi de la vieille méthode qui consiste à éloigner ou à rapprocher la bobine induite de la bobine primaire. Nous avions à notre disposition un condensateur de 2 microfarads, divisé en dixièmes. Au lieu d'employer des électrodes, comme dans le cas précédent, nous avons pris deux petits cristallisoirs pleins d'eau, où les doigts d'une même main étaient plongés, par exemple, l'index d'un côté et le pouce de l'autre.

Les conditions d'humidité de la peau ne varient pas ainsi et le début de la sensation est plus facile à apprécier, car l'électrode, c'est-à-dire l'eau, s'applique exactement en tous les points de la surface cutanée.

Nous avons cherché ainsi à déterminer le moment où l'apparition de la sensation avait lieu, en lisant sur la règle graduée du chariot la division devant laquelle s'arrêtait la bobine induite.

Étudions chaque bobine l'une après l'autre :

1° *Bobine à fil fin*..... R = 668 ω.

On a déterminé d'abord la position de la bobine correspon-

Digitized by Google

dant à la sensation *minima* sans l'addition d'aucune capacité, puis on a introduit successivement en dérivation les dix capacités suivantes. Voici les chiffres obtenus :

Capacités.	Positions de la bobine.
mf.	cm.
0	20
0,1	17,75
0,2	16,75
0,3	16
0,4	15,25
0,5	14,7
0,6	14,2
0,7	13,8
0,8	13,5
0,9	13,2
1	13

On voit que la sensibilité a diminué peu à peu à mesure que la capacité ajoutée augmentait.

Il est facile de construire une courbe en prenant comme ordonnées les différentes divisions du chariot et comme abscisses les différentes capacités; on voit que cette courbe (courbe n° 3, *fig.* 15) n'est pas une ligne droite et que la sensibilité est beaucoup plus influencée pour les petites capacités que pour celles qui suivent.

2° *Bobine à fil moyen*..... $R = 38\ \omega$.

Les positions respectives de la bobine ont été les suivantes :

Capacités.	Positions de la bobine.
mf.	cm.
0	18,25
0,1	17,7
0,2	17,2
0,3	16,6
0,4	16,3
0,5	15,8
0,6	15,5
0,7	15,4
0,8	15,2
0,9	15,1
1	15

Digitized by Google

On reconnaît facilement que les effets sensitifs ont été bien moins modifiés avec cette bobine qu'avec la précédente, qui était à fil fin.

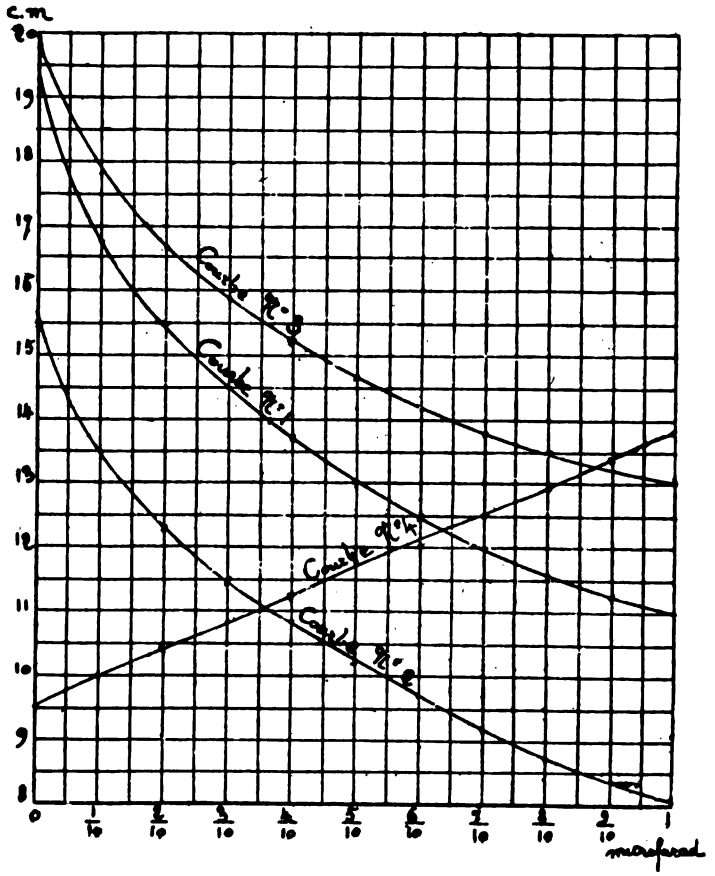


Fig. 15. — Variation de la sensibilité farado-cutanée avec la capacité de la bobine secondaire.

La courbe obtenue avec ces résultats est beaucoup moins inclinée que celle qui correspond à la bobine de grande résistance.

3° *Bobine à fil gros*..... R = 0ᵐ72.

L'addition de capacités croissantes va ici produire le même

Digitized by Google

résultat que celui qui a été déjà mentionné avec la bobine à fil gros de 1 ohm de résistance :

Capacités.	Positions de la bobine.
mf.	cm.
0	9,5
0,1	10
0,2	10,4
0,3	10,7
0,4	11,25
0,5	11,65
0,6	12
0,7	12,5
0,8	12,9
0,9	13,3
1	13,8

Comme on le voit, il a fallu *reculer* de plus en plus la bobine induite à mesure que les capacités ajoutées allaient en croissant.

Il s'est passé ici un phénomène absolument inverse de celui observé pour chacune des bobines précédentes. La courbe obtenue avec ces chiffres est une ligne droite (courbe n° 4). Ce résultat est remarquable ; nous devons ajouter qu'il n'avait pas été signalé par M. d'Arsonval.

Il doit exister un certain rapport entre la capacité propre de la bobine et les capacités ajoutées en dérivation. Peut-être y a-t-il dans ces modifications de la sensibilité électrique une méthode expérimentale de mesure des capacités des bobines.

Il est facile de prévoir qu'entre les bobines à fil fin et la bobine à fil gros, il doit exister une certaine bobine dont le fil devrait être déterminé par l'expérience, pour laquelle les augmentations de capacité ne produiraient aucune modification de la sensibilité ; en sorte qu'avec une telle bobine, la courbe serait une ligne droite parallèle à l'axe des capacités.

Les recherches précédentes m'ont conduit à imaginer une *nouvelle méthode de mesure des capacités électriques* applicable à la capacité du corps de l'homme (1).

(1) H. Bordier, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1er juillet 1895.

Digitized by Google

Si l'on place, successivement, en dérivation sur une même bobine induite des condensateurs de capacités croissantes et que l'on cherche, soit à l'aide d'un rhéostat, soit en déplaçant la bobine devant une règle divisée, le moment où l'on perçoit la *sensation minima* produite par le courant sur la peau, on constate que ce moment varie pour chaque capacité ajoutée.

Si l'on a, par exemple, un microfarad divisé en dixièmes, il est facile de trouver les positions, ou du rhéostat, ou de la bobine, qui correspondent aux sensations initiales produites par chaque dixième de microfarad ajouté. En prenant comme abscisses les capacités et comme ordonnées les différentes positions du rhéostat ou de la bobine, on obtient une courbe qui représente la variation de la sensibilité cutanée avec les différentes capacités ajoutées. Cette courbe étant établie, il suffit de chercher le moment d'apparition de la sensation produite par le courant faradique, la bobine étant munie du condensateur dont on veut connaître la capacité. En se reportant à la courbe, on lit immédiatement la valeur de la capacité cherchée.

Comme on le voit, cette méthode utilise l'effet sensitif minimum produit sur les terminaisons nerveuses de la peau. S'il est très difficile d'affirmer l'égalité de deux sensations successivement perçues, il est, au contraire, très facile de reconnaître l'instant précis où une sensation commence.

Pour que la surface impressionnée et que les conditions d'imbibition de l'épiderme restent les mêmes pendant une expérience, il est utile de plonger les doigts dans deux vases contenant de l'eau et reliés aux deux bornes de la bobine induite.

Voici un exemple des résultats obtenus par cette méthode :

La bobine employée avait une résistance de 668 ohms; le diamètre du fil était de 2/10 de millimètre et sa longueur de 1,300 mètres.

L'appareil inducteur doit être muni du condensateur de Fizeau, de manière à effectuer des interruptions bien régulières. Des deux bornes de la bobine induite partent deux fils qui vont à deux petits cristallisoirs pleins d'eau et dont le

Digitized by Google

fond est garni d'une plaque métallique. L'index et le médius plongent chacun dans un vase.

On cherche d'abord la position que doit occuper la bobine pour que la sensation minima apparaisse : on trouve 19,25. On met alors en dérivation un microfarad divisé en dixièmes, et l'on éprouve la sensation minima pour les positions suivantes de la bobine :

Capacités ajoutées.	Positions de la bobine.
microfarad.	cm.
0	19,25
0,1	16,75
0,2	15,5
0,3	14,5
0,4	13,75
0,5	13
0,6	12,5
0,7	12
0,8	11,6
0,9	11,25
1	11

On peut remarquer que, à mesure que la capacité de la bobine augmente, il faut la rapprocher de plus en plus. Si l'on construit la courbe dont j'ai parlé plus haut, on constate que tous les points déterminés expérimentalement se trouvent placés sur la même ligne bien régulièrement (courbe n° 1); ce résultat prouve déjà que cette méthode est susceptible de fournir une assez grande approximation.

Voici, en effet, les capacités trouvées pour deux condensateurs : condensateur *a*, 0,915 microfarad; condensateur *b*, 0,91 microfarad. La méthode du galvanomètre balistique a fourni les nombres suivants : condensateur *a*, 0,912 microfarad; condensateur *b*, 0,915 microfarad.

Il est une capacité bien intéressante à connaître et sur laquelle on n'a pas de données bien précises : je veux parler de la *capacité du corps de l'homme*. La méthode que je viens d'indiquer permet d'obtenir une mesure très approximative de

Digitized by Google

cette capacité. Le sujet isolé est placé en tension sur l'un des fils qui réunissent la bobine au condensateur étalonné; une clef permet de supprimer le corps du circuit ou de l'y remettre.

Résultats :

Capacités ajoutées à la bobine.	Variations de la bobine.	
	1re expérience.	2e expérience.
microfarad.	cm.	cm
0,0.....	20,00	19,25
0,1.....	17,75	16,75
0,1 + le corps.....	17,7	16,7
0,2.....	16,75	15,5

En établissant chaque courbe sur du papier quadrillé de grandes dimensions, on trouve pour la valeur de la capacité du corps : première expérience, 0,002 microfarad; deuxième expérience, 0,003 microfarad. Valeur moyenne, 0,0025 microfarad.

Cette capacité est environ 58 fois plus grande que celle d'un conducteur homogène dont la surface serait égale à celle du corps humain. Il est peut-être permis de penser que cette capacité, relativement grande, du corps de l'homme, est due à des phénomènes de condensation qui se passent au sein de l'organisme.

Influence d'une excitation électrique prolongée sur la sensibilité de la peau. — Une question que nous avons cru devoir nous poser est la suivante : lorsque l'on a excité pendant un certain temps la sensibilité d'une région de la peau, cette sensibilité reste-t-elle la même qu'avant? Est-elle diminuée ou est-elle augmentée?

Nous avons excité la sensibilité successivement avec nos trois bobines induites. Nous avons choisi comme électrode notre cupule pleine d'eau pour éviter les erreurs provenant de la dessiccation qui se produit toujours avec les électrodes ordinaires.

1° *Bobine à fil fin*..... R = 1,000 ohms.

On détermine d'abord à quelle division du rhéostat corres-

Digitized by Google

pond la sensation initiale. La cupule étant depuis plusieurs minutes sur l'éminence thénar, on trouve que la sensibilité commence à être excitée à la division 25; on diminue la résistance du rhéostat de façon à avoir un courant intense faisant contracter énergiquement tous les muscles et produisant une vive sensation; l'expérience est prolongée pendant 5 minutes; on descend le rhéostat à zéro et l'on cherche aussitôt la nouvelle position qu'il faut donner au rhéostat pour impressionner les nerfs sensitifs de cette même région; c'est à la division 40 que l'on commence à sentir le courant.

On refait cette détermination : on trouve 38. On enlève l'électrode et on la place sur un point voisin : la sensation *minima* a lieu ici à la division 24 du rhéostat.

Ainsi, après 5 minutes d'excitation ayant occasionné une sensation douloureuse, il a fallu diminuer la résistance du circuit, c'est-à-dire augmenter le courant, pour obtenir la même sensation qu'avant l'excitation sensitive. Par conséquent, la sensibilité électrique est diminuée par une excitation prolongée des nerfs sensitifs.

Dans une deuxième expérience, dans laquelle la région explorée était la face antérieure de l'avant-bras, on a trouvé les nombres suivants :

	Sensation minima.
Avant le courant	26
Après 3 minutes	34

Comme on le voit, il y a une grande différence entre les deux positions qu'il faut donner au rhéostat pour impressionner de la même façon les terminaisons nerveuses sensitives avant et après une excitation de ces branches nerveuses.

Il est donc manifeste qu'avec cette bobine induite, la sensibilité cutanée est fortement modifiée par un passage quelque peu prolongé du courant.

2° *Bobine à fil moyen*..... R = 15 ohms.

Région de l'avant-bras. La sensation initiale a lieu pour la position du rhéostat correspondant à la division 53.

Digitized by Google

On porte alors l'intensité à une valeur assez grande pour qu'il y ait douleur; les muscles sont fortement tétanisés; après 3 minutes, on descend le rhéostat et on cherche la position du rhéostat pour obtenir l'excitation sensitive *minima;* on trouve 58.

Si on porte l'électrode sur un point voisin, sans perdre de temps, on constate qu'il faut placer le rhéostat à la division 52. Ici, la différence entre la sensibilité avant et la sensibilité après le passage du courant intense est moins accusée qu'avec la bobine à fil fin; mais il est évident que cette sensibilité a été diminuée.

3° *Bobine à gros fil*..... R = 1 ohm.

La sensation initiale sur la face dorsale de l'avant-bras a lieu quand le rhéostat est à la division 72; on diminue la résistance du circuit de façon à obtenir une sensation douloureuse; les muscles sont très énergiquement contractés.

Après 5 minutes, on cherche encore à quelle division correspond la sensation initiale, et on trouve 73.

Avec cette bobine à fil gros, la sensibilité électrique de la peau a été très peu modifiée, puisque le rhéostat occupe à peu près la même position pour produire la sensation *minima* avant et après l'expérience. Si on résume les résultats obtenus avec ces 3 bobines, on obtient le tableau suivant :

	Avant.	Après 5 minutes.
1° Bobine à fil fin	25	40
— —	26	34
2° Bobine à fil moyen.....	52	58
3° Bobine à fil gros.....	72	73

C'est donc la bobine de grande résistance qui a le plus efficacement agi sur la sensibilité électrique. C'est elle qui produit la plus grande hypoesthésie de la région; c'est ensuite la bobine de résistance moyenne, 15 ω; enfin, la bobine de petite résistance n'a presque pas diminué la sensibilité.

Digitized by Google

L'explication de l'hypoesthésie électrique produite par le passage des courants faradiques émanant de bobines à fil secondaire très résistant peut être cherchée dans la fatigue des terminaisons nerveuses sensitives. L'existence de la fatigue nerveuse semble bien démontrée par l'expérience de la variation négative du nerf. Du Bois-Reymond a constaté que la répétition de cette expérience est vite suivie d'un affaiblissement de la déviation galvanométrique : ce qui prouverait que le nerf se fatigue réellement.

Cette fatigue est certainement liée à l'intensité des excitations, soit motrices, soit sensitives. Ce qui l'indique, c'est que, dans nos expériences, la diminution de la sensibilité a été surtout marquée avec la bobine à fil fin, qui a agi sur les nerfs sensitifs d'une façon beaucoup plus profonde que les autres bobines induites.

La conséquence pratique qui découle de ces recherches, c'est que l'on peut appliquer à un malade un courant d'autant plus intense que l'action de ce courant est plus prolongée ; au bout d'un certain temps, on peut augmenter l'intensité du courant sans que le malade éprouve une sensation qui, au début, aurait été assurément douloureuse et qui n'aurait pas permis d'appliquer d'emblée un courant aussi énergique.

Influence de la résistance des électrodes. — Aussi bien pour les courants faradiques que pour les courants galvaniques, la résistance propre des électrodes constitue un des points les plus importants dans l'étude de la sensibilité électrique de la peau ; pratiquement, cette question est peut-être la plus utile à considérer. En même temps que la résistance propre des électrodes, on doit examiner aussi l'état de la peau sur laquelle le courant faradique est appliqué.

Duchenne de Boulogne avait remarqué que, lorsque la peau est *sèche*, le courant faradique cause une grande douleur avant que son intensité soit suffisante pour provoquer des contractions musculaires.

Digitized by Google

De même, si l'on applique sur la peau un excitateur *sec* (éponge, peau de chamois, etc.), les effets douloureux sont très prononcés. Ici, la résistance propre de l'électrode est très grande.

Enfin, lorsqu'on se sert comme électrode d'un métal, la sensation est encore plus forte que précédemment (1). Remarquons que, dans ce dernier cas, la résistance de l'excitateur est très faible.

Au contraire, si l'on emploie un excitateur humide (éponge, peau de chamois, gazes superposées, papier buvard, etc.), la sensation cutanée est très atténuée : il n'y a pas de sensation douloureuse.

Duchenne, qui avait bien observé ces différences d'action sur les filets sensitifs de la peau, n'avait pas insisté sur la véritable cause à laquelle il faut rapporter ces différences. Il est certain que c'est la résistance des diverses électrodes utilisées qui intervient dans ces phénomènes sensitifs.

Une électrode de très grande résistance et une électrode de très petite résistance se comportent à peu près de la même façon pour exciter la sensibilité farado-cutanée; une électrode de résistance moyenne excite peu cette sensibilité et le phénomène douloureux est très atténué.

Peu d'expériences méthodiques ont été tentées jusqu'à ce jour pour rechercher la valeur de la résistance *optima* permettant d'exciter le moins possible la sensibilité de la peau. Cette étude, que nous avons exposée à propos des courants galvaniques, nous l'avons faite aussi pour les courants faradiques. Mais si la première était relativement aisée, par suite de la facilité avec laquelle on peut préciser les conditions physiques de l'exploration électrique, la seconde présentait beaucoup plus de difficultés.

Pour apprécier l'intensité du courant employé, nous n'avons pas d'appareils, comme il en existe pour les courants galvaniques; de plus, on ne peut pas se servir des différentes positions

(1) Duchenne, *loc. cit.*, p. 28.

Digitized by Google

occupées par le rhéostat, car, la résistance des électrodes variant, on est obligé, pour produire la même sensation cutanée dans chaque cas, de faire varier aussi la résistance du rhéostat.

Quand l'électrode est toujours la même, quand sa résistance ne varie pas, on peut, comme nous l'avons fait souvent, prendre les divisions marquées par l'index du rhéostat pour apprécier l'intensité relative du courant faradique; mais là cette évaluation est tout à fait impossible. Nous avons pris alors comme réactif le téléphone. Cet appareil était placé en tension sur le circuit, et l'intensité du son, comparée à celle de chaque expérience précédente, nous a permis d'avoir des renseignements sur l'intensité du courant faradique. Comme toujours, nous avons cherché à reproduire la même sensation cutanée, celle du début.

Nous avons pris les mêmes électrodes que celles décrites au chapitre des courants galvaniques. Nous en avons mesuré les résistances, en nous plaçant dans les mêmes conditions que pour l'application sur la peau, laquelle, pour ces mesures, était remplacée par une lame de métal. Nous nous sommes servi de la méthode du pont de Kohlsrausch : le silence téléphonique se produit parfaitement.

Voici les résistances respectives des électrodes :

1° Charbon nu	0,35	ohms
2° Solution de Na Cl à 12 °/₀	0,6	—
3° — — à 4 °/₀	1,4	—
4° Eau ordinaire	35	—
5° Mélange hydro-alcoolique à 5 °/₀	65	—
6° — — à 20 °/₀	86	—
7° — — à 50 °/₀	220	—
8° — — à 80 °/₀	390	—

A l'aide du rhéostat en U (*fig.* 11), on faisait croître lentement le courant jusqu'à ce que le sujet accusât un commencement de sensation, expérience qui était recommencée plusieurs fois.

Nous avons opéré avec nos trois bobines induites, en nous plaçant dans les mêmes conditions physiques.

Digitized by Google

Ces conditions étaient les suivantes :

Intensité du courant inducteur.....	1,35 ampère.
Nombre d'interruptions par seconde...	104
Capacité du condensateur placé en dérivation sur le circuit inducteur.....	1 microfarad.

La région choisie pour appliquer l'électrode active, la seule variable, était la face antérieure de la cuisse.

1° *Bobine à gros fil.* R = 1 ω.

	Sensation initiale.
1° Charbon nu, peu mouillée au préalable.	Le téléphone parle.
2° Na Cl à 12 °/₀.....	Son plus intense.
3° — à 4 °/₀.....	Le son paraît plus fort que précédemment.
4° Eau ordinaire.....	Le son a augmenté nettement.
5° Alcool à 5 °/₀.....	Son moins intense.
6° — à 20 °/₀.....	Son de moins en moins intense.
7° — à 50 °/₀.....	
8° — à 80 °/₀.....	

Ainsi, pour obtenir la même sensation, l'intensité du courant faradique, appréciée par l'intensité du son du téléphone, a dû être augmentée du charbon nu à l'eau ordinaire, puis diminuée de l'eau jusqu'à l'alcool à 80 p. 100. C'est donc l'électrode imbibée d'eau ordinaire qui a le moins agi sur la sensibilité de la peau.

2° *Bobine à fil moyen.* R = 15 ω.

	Sensation initiale.
1° Charbon nu.....	Son faible.
2° Na Cl à 12 °/₀	Son augmente.
3° — à 4 °/₀	Son un peu plus net.
4° Eau ordinaire	Son plus intense.
5° Alcool à 5 °/₀	Le son a diminué.
6° — à 20 °/₀	Son de moins en moins fort.
7° — à 50 °/₀	
8° — à 80 °/₀	

La même variation s'est produite dans l'intensité du son rendu par le téléphone et, par suite, dans l'intensité du courant faradique nécessaire à produire la sensation *minima*.

Digitized by Google

3° *Bobine à fil fin.* R = 1000 ω.

	Sensation initiale.
1° Charbon nu.....	Son peu intense.
2° Na Cl à 12 °/₀	Son faible.
3° — à 4 °/₀	Un peu plus fort.
4° Eau ordinaire.....	Son plus net.
5° Alcool à 5 °/₀	Le son va en diminuant progressivement.
6° — à 20 °/₀	
7° — à 50 °/₀	
8° — à 80 °/₀	

Toutes ces expériences ont fourni les mêmes résultats généraux : c'est avec l'électrode imprégnée d'eau ordinaire que les phénomènes sensitifs ont été les moins accusés, puisqu'il a fallu, pour produire la même sensation *minima*, augmenter l'intensité du courant à l'aide du rhéostat, comme l'a bien révélé le téléphone.

On conçoit, d'après ces résultats, le rôle important que joue dans les applications électrothérapiques la résistance propre des électrodes. On ne peut pas dire systématiquement que les meilleures électrodes sont les électrodes en peau de chamois, ou en argile, etc. Tout cela dépend de la résistance de ces électrodes. Si l'on prend une électrode constituée par une seule couche de peau de chamois recouvrant une lame de métal ou de charbon, les effets sensitifs seront beaucoup plus prononcés que si la lame bonne conductrice était recouverte de plusieurs couches bien imprégnées d'eau. Les électrodes qui se rapprochent le plus de celles que nous avons utilisées pour nos expériences, et qui étaient formées de 32 feuilles de papier buvard, sont celles que M. le professeur Bergonié fait construire depuis longtemps pour le service électrothérapique de l'hôpital Saint-André. Ces électrodes sont faites à l'aide d'un grand nombre de couches de gaze fine, fixées sur une plaque de laiton nickelé et recouvertes par une toile fine donnant plus de solidité au système. Lorsque ces couches spongieuses sont bien toutes imprégnées d'eau, on a une masse dont la résistance est tout à fait de même ordre

Digitized by Google

que si l'on avait une masse de papier buvard bien humectée. A cause de cette valeur de résistance, nous croyons que c'est à ce genre d'électrodes que l'on doit s'arrêter.

Variation de la sensibilité électrique avec la densité du courant. — Nous avons étudié l'influence de la densité électrique sur les phénomènes sensitifs produits par les courants galvaniques et nous avons mentionné les résultats de Boudet de Pâris sur cette question.

Il était logique de faire cette même étude à propos des courants faradiques; c'est ce que nous n'avons pas manqué de faire. Mais la littérature électrique est moins riche encore pour ces courants que pour les premiers. Nous n'avons pu trouver aucun renseignement sur cette question intéressante.

Nous sommes donc forcé ici de ne donner que les expériences entreprises par nous-même. Nous ne rappellerons pas la définition de la densité électrique, que nous avons déjà indiquée.

Il était indispensable d'étudier la variation de la sensibilité électrofaradique avec la densité pour chacune des trois bobines faisant partie de notre appareil faradique. Avec ces courants, on ne peut pas, pour les raisons matérielles dont nous avons parlé souvent, mesurer l'intensité correspondant, pour une surface donnée, à une sensation donnée.

Nous avons dû nous servir des nombres indiqués sur notre rhéostat et qui donnent une idée de la variation de l'intensité nécessaire à la production d'un effet sensitif donné. De plus, comme les mêmes électrodes ont servi pour les trois bobines induites, les conditions étaient les mêmes, et les nombres relevés sur le rhéostat donnent des résultats comparables. Ce que nous avons voulu chercher, d'ailleurs, c'est la variation de la sensibilité avec la densité, pour chaque bobine induite, et ensuite comparer entre elles les trois courbes obtenues. Or, il est évident que ce ne sont pas des valeurs absolues qui peuvent être demandées pour cette étude, mais bien des

Digitized by Google

valeurs relatives, qui cependant sont tout à fait susceptibles de faire connaître l'allure des phénomènes étudiés.

La manière dont notre rhéostat fait varier l'intensité permet de considérer les nombres correspondant aux différentes divisions de cet appareil comme proportionnels aux intensités du courant faradique; la résistance est modifiée dans ce rhéostat par la variation de la longueur d'une colonne d'eau. On peut donc, sans de grosses erreurs, admettre que si I est l'intensité du courant faradique correspondant à la division n du rhéostat et en appelant K une certaine constante, l'on a

$$I = K \times n.$$

Nous avons choisi, pour apprécier l'effet sensitif, la sensation du début, qui permet d'être comparée aux autres sensations *minima* initiales.

Les électrodes que nous avons employées pour cette étude sont les mêmes que celles qui ont servi pour les courants galvaniques : elles étaient formées de 32 couches de papier buvard coupées rectangulairement, ce qui permet d'en bien évaluer la surface.

L'électrode indifférente était une grande plaque de 1440 centimètres carrés. Nous avons pris comme région explorée l'abdomen, qui permet de bien appliquer les électrodes et de les faire toucher en tous leurs points. Une plaque de charbon placée au-dessus des masses de papier buvard servait à amener le courant.

Les surfaces respectives de nos électrodes étaient :

1°.....	2,6	cent. carrés.
2°.....	5,4	—
3°.....	10,5	—
4°.....	15,75	—
5°.....	19,25	—
6°.....	29,25	—
7°.....	39	—
8°.....	51,1	—
9°.....	77	—
10°.....	104,5	—
11°.....	148,5	—
12°.....	200	—

Digitized by Google

Chaque masse était bien imbibée d'eau ordinaire, puis exprimée légèrement entre les doigts, de façon à enlever l'eau en excès et éviter des traînées liquides provenant de cette masse spongieuse. Les conditions physiques ont été absolument les mêmes pour chaque bobine induite; nous ne les rapporterons qu'une fois pour toutes :

1° Intensité du courant inducteur.....	1,2	ampère.
2° Nombre des interruptions par seconde.	104	—
3° Capacité du condensateur.....	1	microforad.

1° *Bobine à fil fin :* R = 1000 ω.

	Rhéostat.	
Électrode 1.....	30	
— 2.....	31	
— 3.....	32	
— 4.....	33	
— 5.....	34	
— 6.....	36,5	SENSATION INITIALE.
— 7.....	39,5	
— 8.....	44,5	
— 9.....	50	
— 10.....	55,5	
— 11.....	60	
— 12.....	62	

A mesure que la surface des électrodes augmente, on voit que l'on est obligé de diminuer progressivement la résistance du rhéostat pour que la sensation *minima* apparaisse. Il faut donc que le courant ait une intensité de plus en plus grande pour que l'effet sensitif soit perçu.

Portons sur une feuille de papier quadrillé les surfaces des électrodes comme abscisses et les différentes divisions du rhéostat comme ordonnées (*fig.* 16).

Nous obtenons pour chaque électrode un point. Tous ces points permettent de construire la courbe qui représente la variation de la sensibilité avec les surfaces employées, c'est-à-dire avec la densité électrique. Cette courbe rappelle la forme obtenue avec le pôle positif des courants galvaniques : elle n'est pas droite, mais paraît au contraire être une branche de

Digitized by Google

parabole. Elle montre que la sensibilité électrique croît plus rapidement avec cette bobine à fil fin, pour les petites surfaces

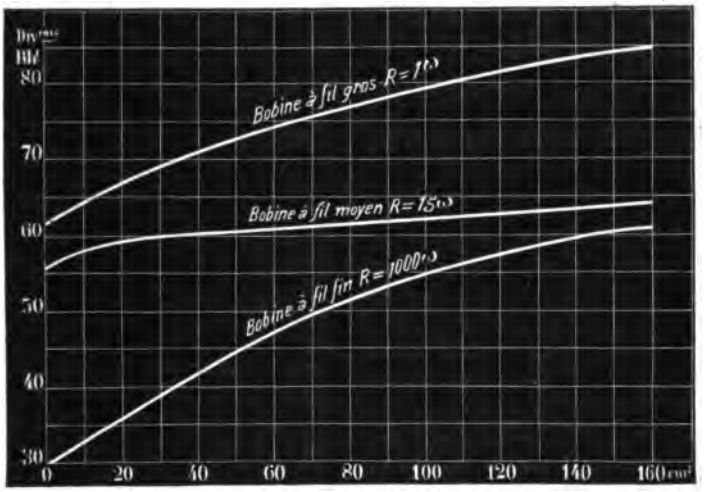


Fig. 16. — Variation de la sensibilité farado-cutanée avec la densité électrique.

d'électrodes, que pour des surfaces un peu grandes, 90 à 100 centimètres carrés.

2° *Bobine à fil moyen :* R = 15 ω.

Mêmes conditions physiques que ci-dessus.

	Rhéostat.	
Électrode 1.....	57,5	
— 2.....	58	
— 3.....	58,5	
— 4.....	58,75	
— 5.....	59	
— 6.....	59,5	SENSATION MINIMA.
— 7.....	60	
— 8.....	61	
— 9.....	62	
— 10.....	62,5	
— 11.....	64	
— 12.....	65	

La courbe obtenue est beaucoup moins inclinée que la précédente. Cette courbe est presque une ligne droite : il n'y a

Digitized by Google

que pour les premières surfaces qu'elle est légèrement incurvée. Cette bobine fait donc varier beaucoup moins vite la sensibilité électrique que la bobine à grande résistance et elle la fait varier très régulièrement.

3° Bobine à gros fil: R = 1 ω.

Les chiffres obtenus sont les suivants :

	Rhéostat.	
Électrode 1.....	62,5	
— 2.....	63,5	
— 3.....	64	
— 4.....	64,5	
— 5.....	66	
— 6.....	67,5	SENSATION INITIALE.
— 7.....	69	
— 8.....	73	
— 9.....	76	
— 10.....	80	
— 11.....	84,5	
— 12.....	87	

La courbe obtenue à l'aide de ces nombres est peu incurvée; ce qui indique qu'à mesure que la surface des électrodes croît, l'intensité du courant doit être augmentée régulièrement et progressivement.

Les formes des courbes que nous ont permis de construire ces déterminations (*fig.* 16) sont intéressantes à considérer.

La courbe correspondant à la bobine induite la plus résistante s'élève rapidement, puis elle s'incline de moins en moins; la hauteur comprise entre les deux points extrêmes de cette courbe correspond à une différence de 32 divisions du rhéostat.

La courbe de la seconde bobine est très peu élevée, au contraire : ses deux points extrêmes correspondent à une différence de 7,5 divisions du rhéostat.

Enfin, la bobine de 1 ohm donne une courbe dont les deux points extrêmes correspondent à 24,5 divisions.

Mais le côté le plus intéressant de la comparaison des trois courbes, c'est la position respective des points formés par

Digitized by Google

l'intersection de chacune de ces trois courbes avec une même ordonnée. En d'autres termes, le graphique ci-contre permet à lui seul de connaître l'*influence des différentes bobines induites sur la sensibilité.*

Considérons, en effet, les ordonnées successives entre 0 et 200; le premier résultat de cet examen, c'est que chacune de ces ordonnées est coupée par la courbe de la bobine 1,000 ω beaucoup plus bas que par les deux autres.

La courbe de la bobine 15 ω rencontre de même toutes ces ordonnées en des points plus inférieurs que celle de la bobine 1 ω.

Ainsi, pour une même surface d'électrode active, l'intensité du courant faradique doit être beaucoup plus faible, pour produire un effet sensitif déterminé, avec la bobine à fil fin qu'avec les deux autres.

Pour des électrodes à petite surface, la sensibilité est beaucoup plus vite excitée avec la bobine de grande résistance qu'avec la bobine à fil moyen; mais à mesure, cependant, que la surface de l'électrode augmente, les effets sensitifs des bobines 1,000 ω et 15 ω tendent à se rapprocher de plus en plus, la bobine 1,000 ω restant pourtant toujours plus efficace que la seconde.

La bobine de 1 ω se comporte d'une façon exactement inverse de la bobine de 1,000 ω, par rapport à la bobine moyenne. C'est pour de petites surfaces que la sensibilité serait excitée, presque de la même manière, par les deux bobines 1 ω et 15 ω; à mesure que les électrodes augmentent de surface, les deux courbes vont en s'écartant de plus en plus, c'est-à-dire que les effets sensitifs de la bobine 1 ω sont d'autant plus différents de ceux produits par la bobine moyenne que l'on considère des électrodes de plus en plus grandes.

Pour bien faire ressortir le rôle joué dans les phénomènes de sensibilité par la résistance propre des différentes bobines induites, prenons trois électrodes, et cherchons à quelles divi-

Digitized by Google

sions du rhéostat correspond une même sensation: soient les électrodes

5,4 cent. carrés.
77 —
148 —

Si l'on cherche à quelle position du rhéostat correspondent les sensations *minima* dues à chaque bobine, on trouve :

Électrodes	Bobine de 1,000 ω.	Bobine de 15 ω.	Bobine de 1 ω.
	—	—	—
	c. q.		
1° 5,4.....	31	58	63,5
2° 77	50	62	76
3° 148	60	64	84,5

Ces résultats montrent que si, avec une électrode donnée, on essayait de déterminer la valeur de la sensation produite par chaque bobine, lorsque le rhéostat est à une certaine position, on trouverait que pendant que la bobine de 1 ω produit peu de chose sur les nerfs sensitifs, les bobines de 1,000 ω et de 15 ω agissent péniblement sur ces mêmes nerfs. Si, avec l'électrode de 77 centimètres carrés, on place le rhéostat à la division 76, par exemple, on constatera que la bobine de 1,000 ω impressionne très douloureusement les filets sensitifs, que la bobine de 15 ω occasionne moins de douleur, et qu'enfin la bobine de 1 ω cause simplement une très faible sensation.

Ces effets différents des trois bobines peuvent s'expliquer au moyen de la formule

$$e = \frac{k \times I \times r^2}{t}.$$

Ce qui varie lorsqu'on remplace une bobine par une autre, c'est évidemment la résistance r du circuit *induit;* les autres termes I et t de l'égalité restent constants, puisque c'est le même courant iuducteur et que le trembleur est le même dans les trois cas.

On voit que la résistance r de chaque bobine est à la deuxième puissance et qu'elle est au numérateur : ce qui

Digitized by Google

veut dire que la force électromotrice induite est proportionnelle au *carré* de la résistance de chaque bobine. Il est donc naturel qu'une bobine à fil fin, c'est-à-dire très résistante, agisse davantage qu'une bobine à fil moins résistant sur la sensibilité, puisque la force électromotrice induite est beaucoup plus considérable dans le premier cas que dans le second.

Malgré cette influence très nette sur les sensations produites par les bobines, les appareils que l'on trouve dans le commerce, dans ces petites boîtes portatives, sont toujours à fil fin, trop résistant pour que la contraction puisse avoir lieu sans douleur. A la question suivante : comment peut-on, avec les appareils faradiques, agir le moins possible sur la sensibilité électrique de la peau? nous pouvons maintenant répondre très facilement; il suffit de considérer les égalités que nous avons déjà vues :

$$t = c \times r \text{ et } e = \frac{k \times I \times r^2}{t}.$$

Remplaçons t par sa valeur, nous obtenons dans la seconde équation :

$$e = \frac{k \times I \times r^2}{c \times r} = \frac{k \times I \times r}{c}.$$

Pour k et I constants, nous pouvons modifier soit r, soit c. Pour que l'effet sensitif soit réduit au minimum, il faudra donc : 1° diminuer r, ou 2° augmenter c.

La diminution de r s'obtient en prenant une bobine à gros fil, comme nous l'avons vu.

L'augmentation de c se réalise en reliant aux bornes de la bobine induite les 2 armatures d'un condensateur approprié.

Ces deux méthodes peuvent être employées séparément et même simultanément.

L'utilité pratique de nos différentes expériences se conçoit ainsi très facilement.

Digitized by Google

CHAPITRE IV

III. — Courants sinusoïdaux.

Bien que les courants sinusoïdaux soient actuellement moins employés en électrothérapie que les courants galvaniques et faradiques, une étude complète sur la sensibilité électrique devait comprendre la recherche de l'action de ces courants sur les nerfs sensitifs.

On sait que le professeur d'Arsonval, qui a bien étudié le premier les effets physiologiques produits par ces courants alternatifs, a donné à cette méthode d'électrisation le nom de *voltaïsation sinusoïdale*.

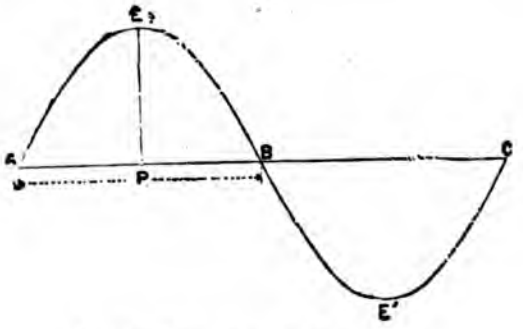


Fig. 17. — Forme des courants sinusoïdaux.

Les courants sinusoïdaux sont les courants alternatifs dont *la forme* est la plus simple (*fig.* 17).

Si l'on porte en ordonnées les forces électromotrices et en abscisses les temps, on peut représenter graphiquement la forme de ces courants. Cette courbe est telle qu'à un moment

Digitized by Google

donné t, la force électromotrice e du courant est donnée par la formule

$$e = E \times \text{sin. } 2\pi \frac{t}{T},$$

E désignant la force électromotrice maxima et T la durée d'une demi-onde de ce courant.

Deux facteurs principaux sont à considérer au point de vue des effets physiologiques : 1° le temps T = AB, qui s'appelle *la fréquence* de l'excitation; 2° l'ordonnée maxima EP de la force électromotrice. Ces deux grandeurs constituent ce que le professeur d'Arsonval appelle la *caractéristique d'excitation.*

Une période AC est la double courbe comprise entre A et C : le courant, parti de zéro, atteint régulièrement un maximum positif; il revient graduellement à zéro, pour croître en sens contraire, c'est-à-dire atteindre un maximum négatif et revenir à zéro.

Les quantités d'électricité sont égales de part et d'autre de la droite des temps; il n'y a donc pas, avec ces courants, d'effets secondaires produits, pas de phénomènes de polarisation.

Les courants sinusoïdaux diffèrent des courants faradiques par trois éléments ; dans ces derniers :

1° La force électromotrice du courant induit de rupture est beaucoup plus grande que celle du courant de fermeture;

2° Les fréquences ne sont pas égales;

3° L'onde positive n'est pas le prolongement de la négative : il y a un certain intervalle entre les deux. (Voir *fig.* 13.) Donc, bien que ces deux courants soient des courants alternatifs, ils sont loin de présenter la même forme et, par conséquent, d'exciter de la même façon, soit les nerfs moteurs, soit les nerfs sensitifs.

Leur étude était donc tout indiquée pour nous. Nous nous sommes servi de la machine que le professeur Bergonié a fait construire à Ducretet et qu'il a communiquée à la Société des Sciences physiques de Bordeaux le 9 janvier 1890.

Elle se compose de six bobines mobiles portées par un

Digitized by Google

disque vertical qui tourne autour d'un axe horizontal entre six bobines fixes. Les bobines contiennent chacune un noyau de fer doux; les bobines mobiles communiquent à deux bagues que porte l'extrémité de l'axe; sur ces bagues frottent deux balais où se trouvent les prises de courant. On peut à volonté prendre comme inducteur, soit les bobines fixes, soit les bobines mobiles. Chaque bobine fixe porte deux bornes qui permettent de les coupler comme l'on veut. Le disque mobile est mis en mouvement à l'aide d'une force extérieure, par exemple à l'aide d'un moteur électrique.

Pour nos expériences, nous avons pris comme inducteur le circuit fixe, et nous avons disposé les connexions de façon à avoir des pôles de nom contraire de part et d'autre des bobines induites. Le courant distiné à créer le champ magnétique se distribue aux différentes bobines.

Cette machine était actionnée dans nos expériences par un petit moteur dont la vitesse était réglée au moyen d'un rhéostat à fil de maillechort.

Cette machine fournit, comme nous nous en sommes assurés par la méthode de Joubert, des courants sinusoïdaux.

Un autre point utile à connaître pour les recherches sur la sensibilité, c'est la valeur du temps de la variation du flux d'induction. La force électromotrice induite dépend de ce temps par la formule suivante :

$$E = \frac{F}{\frac{1}{n} \times 10^8},$$

F désignant le flux d'induction et $\frac{1}{n}$ la fraction de seconde employée pour la variation.

Pour connaître le temps $\frac{1}{n}$, il suffirait de mesurer la vitesse de rotation du disque mobile.

Voici comment nous avons opéré pour faire cette mesure délicate : Nous avons placé sur l'axe prolongé une roue en bois de 2 centimètres d'épaisseur; sur cette roue était un ruban en

Digitized by Google

laiton sur lequel on collait une feuille de papier gommé. Grâce au laiton, il était possible de noircir la feuille de papier, comme on le fait dans le cas d'un cylindre enregistreur. Cela étant ainsi disposé, nous avons pris un diapason effectuant 100 V. D. par seconde, et nous en avons inscrit les vibrations à l'aide d'un chronographe, en ayant soin de déplacer ce chronographe de gauche à droite. On évite ainsi de faire superposer les tracés. Il est évident qu'il suffit de compter le nombre de dents inscrites sur le papier, dans un tour, pour connaître la vitesse de la machine.

Nous avons déterminé cette vitesse pour les cinq valeurs que nous pouvions donner au courant animant le moteur, et qui correspondaient aux cinq plots de notre rhéostat.

Voici les vitesses trouvées pour le cas où le courant inducteur de la machine a une intensité de 0,5 ampère, le circuit induit étant fermé.

La manette du rhéostat intercalé sur le courant destiné à actionner le moteur étant successivement poussée sur les cinq plots, nous avons trouvé

1er plot.	13,5	dents	par	tour	soit	7,4	tours	par	seconde ou	444 tours par minute.
2e plot.	11	—	—		soit	9,5	—	—	ou	594 — —
3e plot.	9,6	—	—		soit	10,5	—	—	ou	630 — —
4e plot.	8,5	—	—		soit	11,5	—	—	ou	690 — —
5e plot.	7,3	—	—		soit	13,7	—	—	ou	822 — —

Par cette méthode, il est donc assez facile de connaître le temps nécessaire à la variation du flux d'induction.

Maintenant que nous avons exposé les recherches physiques qui nous ont paru indispensables, nous allons rapporter les expériences relatives à l'étude des phénomènes sensitifs; disons d'abord que la sensation produite par les courants sinusoïdaux est bien différente de celle qui correspond aux courants faradiques; cette sensation est moins douloureuse.

La variation de la force électromotrice induite ne se fait pas, en effet, de la même manière; avec les appareils faradiques, il y a une brusque augmentation de la force électro-

Digitized by Google

motrice, que le trembleur aille lentement ou rapidement; avec les appareils à courants sinusoïdaux, au contraire, l'accroissement de la force électromotrice se fait régulièrement et sans aucune saccade; de plus, l'onde négative agit de la même façon que l'onde positive.

Les excitations sensitives qui en résultent ont lieu doucement et régulièrement; le passage à zéro se sent très bien. Les courants faradiques n'agissent sur les nerfs sensitifs que par l'onde de rupture très probablement; il n'y a donc aucune régularité dans ce cas.

Les deux facteurs les plus importants, au point de vue des effets sensitifs, sont la fréquence et la force électromotrice maxima. Avec les courants sinusoïdaux, on est maître de faire varier l'un et l'autre des facteurs.

Nous avons cherché à voir comment varie la sensibilité électrique de la peau avec la fréquence et aussi avec la force électromotrice du courant. Comme moyen de comparaison, nous avons pris les divisions marquées par notre rhéostat au moment où la sensation était tout juste perçue. Nous avons fait trois séries d'expériences, en prenant pour le courant inducteur trois intensités différentes.

La connaissance de l'intensité du courant inducteur permet d'avoir une idée de la valeur de la force électromotrice induite que nous n'avons pas pu mesurer avec l'appareil que nous avons utilisé. On sait que cette force électromotrice est proportionnelle à l'intensité du courant inducteur. Si donc on augmente cette intensité, on fait croître en même temps la force électromotrice induite.

Première série d'expériences. — Intensité du courant inducteur : 0,35 ampère.

Durée des périodes.	Divisions du rhéostat.
sec.	—
0,022	66
0,018	57
0,016	52
0,014	50
0,012	49

Digitized by Google

Le premier point qui ressort de ces déterminations, c'est qu'à mesure que la durée des périodes diminue, on est obligé d'augmenter la résistance du rhéostat pour produire la sensation initiale : les effets sensitifs sont donc d'autant plus vite perçus que la fréquence est plus grande ou que la vitesse de rotation augmente.

Deuxième série d'expériences. — Nous avons pris une intensité égale à 0,5 ampère, et nous avons donné au moteur la même vitesse que précédemment, de manière à avoir les mêmes valeurs pour la fréquence du courant sinusoïdal.

Durée des périodes.	Rhéostat.	
sec.		
0,022	62	SENSATION INITIALE.
0,018	59	
0,016	58	
0,014	56	
0,012	53	

Troisième série. — L'intensité a enfin été portée à 0,65 ampères en conservant la même vitesse au moteur.

Durée des périodes.	Rhéostat.	
sec.		
0,022	51	SENSATION INITIALE.
0,018	47	
0,016	45	
0,014	39	
0,012	36	

Ces expériences montrent que : 1° à mesure que la fréquence augmente ou, ce qui revient au même, à mesure que le nombre des tours du disque augmente, la sensibilité électrique est plus rapidement excitée; on voit, en effet, dans chaque catégorie d'expériences diminuer les nombres marqués par le rhéostat; 2° à mesure que l'intensité du courant inducteur augmente, la sensation se perçoit de plus en plus vite à fréquence égale.

Digitized by Google

Nous avons dû arrêter là nos recherches sur la sensibilité électrique explorée à l'aide des courants sinusoïdaux. Si nous avions eu une machine permettant de connaître la force électromotrice et la vitesse de rotation à un moment quelconque, nous aurions pu étendre beaucoup ce chapitre et faire de plus nombreuses expériences.

Digitized by Google

CHAPITRE V

IV. — Courants électrostatiques (étincelle, effluve, aigrette, bain statique).

Si l'on faisait une étude de la sensibilité électrique en procédant par ordre chronologique pour les différentes formes d'électricité, c'est par l'électricité statique qu'il faudrait commencer. C'est en effet la forme la plus anciennement connue, non seulement au point de vue électrique pur, mais aussi par les effets sensitifs qu'elle produit sur la peau. On doit même être frappé de ce fait : c'est que la seconde machine électrique, après la boule de soufre d'Otto de Guéricke (1650), a été constituée par le corps humain. Grey, d'abord (1730), puis l'abbé Nollet (1734), purent, à l'aide du corps de l'homme isolé au moyen de cordons de soie, attirer des corps légers (Grey) et tirer des étincelles d'une certaine longueur (Nollet et Dufay).

Le perfectionnement consistant à frotter la boule de soufre de la machine d'Otto de Guéricke avec de la soie, au lieu et place de la main, ne vint qu'en 1745, et la machine de Ramsden ne fut imaginée qu'en 1766.

Il est intéressant de noter que le phénomène qui attira tout d'abord l'attention des premiers observateurs, ne fut pas la contraction musculaire, mais bien le phénomène sensitif produit par l'étincelle, le picotement qui, d'après Nollet et Dufay, « pouvait avoir une grande influence sur le principe vital ».

Cette sensation que produit une étincelle qui jaillit sur la peau est celle d'une piqûre accompagnée d'un choc. La sensation de piqûre existe seule lorsque les étincelles sont très

Digitized by Google

petites en longueur et en grosseur, c'est-à-dire lorsqu'elles émanent d'une source électrostatique de faible débit et portée à un potentiel peu élevé. La secousse musculaire est ressentie en même temps que la piqûre lorsque l'étincelle est douée d'une certaine énergie.

On sait que l'énergie de l'étincelle est exprimée par $W = \frac{1}{2} C.V^2$. Cette formule montre que la sensation produite par l'étincelle dépend de C. et de V. L'observation confirme pleinement ce qu'indique le calcul : il est certain que la sensation de choc est d'autant plus forte que l'étincelle excitatrice provient d'une machine capable d'être portée à un plus haut potentiel, et d'une machine munie de condensateurs plus puissants.

Il y a donc dans la sensation due à l'étincelle statique directe à distinguer deux phénomènes sensitifs : 1° sensation que produit la piqûre, qui est un phénomène sensitif superficiel; 2° sensation produite par le choc ou secousse musculaire (phénomène sensitif et moteur, mais dont la partie sensitive est profonde, puisqu'elle se passe dans l'intérieur même du muscle).

C'est surtout la première sensation, la sensation qui se passe au niveau des terminaisons nerveuses cutanées, qui nous occupera ici.

Mais d'autres manifestations de l'électricité statique doivent être étudiées après l'étincelle; nous voulons parler du souffle électrique, si souvent utilisé en électrothérapie, de l'aigrette et enfin du bain statique. La friction étant le résultat d'étincelles multiples qui jaillissent entre un excitateur sphérique et la peau à travers une ou plusieurs couches de flanelle ou de drap, sera traitée, toujours au point de vue sensitif, immédiatement après l'étincelle.

Il est logique de se demander quelle est la cause de la sensation particulière que nous ressentons au niveau de la peau sous l'action d'une étincelle. Cette sensation est-elle le résultat

Digitized by Google

de l'élévation de température produite par l'étincelle sur les terminaisons nerveuses?

On sait, en effet, qu'une étincelle porte le conducteur qu'elle traverse (air, fil métallique, etc.) à une température très élevée : c'est ainsi qu'on peut allumer de l'éther très facilement à l'aide d'une étincelle; que l'on peut volatiliser un fil d'or au moyen de l'étincelle provenant d'une batterie de condensateurs, etc. Cependant, Duchenne de Boulogne (1) dit que « dans le point où vient de jaillir l'étincelle, la peau se décolore graduellement dans un rayon de 2 à 3 centimètres, et arrive au blanc mat en quelques secondes; des papilles nerveuses s'érigent sur la surface décolorée, qui offre, en outre, un léger *abaissement de température.* »

Il était donc tout indiqué pour nous de faire des recherches dans ce sens, recherches ayant pour but de confirmer les affirmations de Duchenne ou, au contraire, de les infirmer, et surtout d'essayer de trouver la véritable cause de la sensation due à l'étincelle.

Nous avons entrepris une série d'expériences en distinguant chaque fois les effets de l'étincelle positive de ceux de l'étincelle négative. Nous appelons étincelle positive celle qui jaillit entre l'excitateur relié au pôle positif et la peau; de même pour la négative.

Pour savoir quelle est l'influence de l'étincelle sur la température de la région soumise à son action, nous avons employé divers thermomètres à température locale, suivant les expériences. Quoique les détails expérimentaux qui vont suivre puissent peut-être paraître un peu longs au lecteur, nous croyons cependant devoir rapporter les expériences dans leur ordre chronologique et telles qu'elles sont inscrites sur notre registre *ad hoc*.

La première expérience a été faite de la façon suivante : Un thermomètre à température locale de Burq est placé sur la

(1) *De l'Électrisation localisée*, p. 6.

Digitized by Google

face antérieure de l'avant-bras gauche à l'aide d'un lien. L'excitateur produisant l'étincelle directe était la partie métallique qui se trouve au fond de la cupule d'ivoire de ce thermomètre et qui est reliée au disque supérieur où sont tracés les degrés et dixièmes de degré. Ce disque était relié au moment voulu à l'un des pôles de la machine.

Avant de commencer une expérience, on laissait le thermomètre se mettre bien en équilibre de température avec la région explorée. Cette détermination, pour être exacte, demande beaucoup de temps, jamais moins d'une demi-heure; il est même prudent d'attendre quarante ou quarante-cinq minutes si l'on veut que la colonne mercurielle soit bien stationnaire. A ce moment seulement, on faisait jaillir les étincelles en notant l'heure, la température cutanée initiale et le *débit* de la machine déterminé à l'aide de la bouteille électrométrique de Lane.

ÉTINCELLES POSITIVES. — *Première expérience :* Débit de la machine, $0^{coulomb}00000653$; température initiale, 34°,4; longueur des étincelles, 4 millimètres.

Le thermomètre marque successivement :

Pendant la première minute.....	T = 34°5
	34,6
Après la deuxième minute.....	34,8

On arrête les étincelles à ce moment.

Il y a, dans ce cas, une élévation de température égale à 0°4.

Deuxième expérience : Débit de la machine, $0^{c}00000574$; longueur des étincelles, 4 millimètres; température initiale, 32°,8.

Après la première minute.....	T = 33°1
— deuxième —	33;2

Il y a eu élévation de la température locale cutanée de 0°,3.

Digitized by Google

Troisième expérience : Débit (non déterminé); même longueur d'étincelles; température initiale, 32°,3.

Après deux minutes..... T = 32°8

L'élévation est ici de 0°,5.

Ainsi, dans ces trois expériences, la variation thermométrique est de même sens et de même ordre de grandeur.

ÉTINCELLES NÉGATIVES. — *Première expérience :* Débit de la machine, 0°0000063; longueur des étincelles, 4 millimètres; température initiale, 33°,9.

Après la première minute..... T = 33°9
— deuxième — 34,2
— troisième — 34,3
— quatrième — 34,4

On arrête la machine. Dans cette expérience, l'élévation s'est encore produite, et elle a pour valeur 0°,5.

Deuxième expérience : Débit (non mesuré); longueur des étincelles, 4 millimètres; température initiale, 32°,1.

Le thermomètre marque :

Après une minute..... T = 32°3

On arrête les étincelles, en continuant à observer le thermomètre, qui marque

Après la deuxième minute..... T = 32°4

L'élévation est dans ce cas de 0°3.

Troisième expérience : Température initiale, 32°,8.

Après la première minute..... T = 32°8
— deuxième — 32,9
— troisième — 33

Accroissement thermométrique de 0°3.

Digitized by Google

Dans toutes ces expériences, il y a eu élévation de la température locale de la région soumise aux étincelles, contrairement à l'affirmation de Duchenne. Cependant, on peut faire une objection à la méthode expérimentale dont je me suis servi : on pourrait, peut-être avec raison, mettre l'élévation de température observée sur le compte de l'action des étincelles sur le mercure du réservoir en spirale de ce thermomètre. Les étincelles jaillissant de la tige métallique prise pour excitateur léchaient en effet le tube-spirale avant d'arriver à la peau.

Il était donc utile de reprendre ces expériences en modifiant le dispositif employé.

J'ai pris une cupule de verre faite avec un poudrier coupé en deux parties et rodé sur la section; un bouchon en liège paraffiné fermait cette cupule en laissant passer un thermomètre de Seguin à température locale et une tige métallique arrondie à ses deux extrémités. Cette cupule était appliquée sur le bras à l'aide d'un lien élastique. Dans ce cas, les étincelles jaillissaient entre la partie inférieure de la tige et l'épiderme sans aller sur le réservoir thermométrique. La longueur des étincelles a été prise égale à 2 centimètres.

Enfin, avant de relier la tige servant d'excitateur à l'un des pôles de la machine, on attendait que la température fût bien stationnaire.

I. Étincelles négatives. — Débit de la machine, 0°00000398; température initiale, 33°,4.

Pendant la première minute.....	T =	33°5
		33,6
— deuxième —		33,8
		34
— troisième —		34,4
		34,8
— quatrième —		35
		35,3

La machine étant arrêtée, on voit la colonne thermomé-

Digitized by Google

trique descendre lentement. L'élévation de température a été ici très nette; elle a pour valeur 1°,9.

II. ÉTINCELLES POSITIVES. — Débit (non déterminé); température initiale, 33°,2.

Pemière minute.....	T = 33°3
	33,8
Deuxième —	34,5
	35
Troisième —	35,2
	36,5
Quatrième —	36,8
	37,2

L'accroissement thermométrique est dans cette expérience de 4°.

Les chiffres fournis par les deux expériences qui précèdent montrent une élévation importante de la température, mais les résultats ne sont pas aussi probants qu'on pourrait le croire d'abord. En effet, l'air contenu dans la cupule a pu subir une élévation de température, en sorte que le thermomètre a été soumis et à l'échauffement de l'air de la cupule et à la variation de la température locale cutanée. Aussi il était indispensable de faire des mesures en prenant un corps inerte dépourvu de phénomènes vitaux, afin de connaître l'élévation de température subie par l'air qu'une série de décharges disruptives traverse. Nous avons, en effet, remplacé l'avant-bras par une brique chauffée à une température voisine de celle de la peau. La brique conserve longtemps sa chaleur et, comme je l'ai constaté, sa température reste stationnaire pendant un temps assez long pour des expériences de ce genre. La partie supérieure de cette brique était recouverte d'une feuille d'étain reliée au sol. Les étincelles ont été prises de même longueur que précédemment.

I. ÉTINCELLES NÉGATIVES. — Débit de la machine, 0°000,0042; température initiale de la brique, 34°,4; durée des étincelles, 4 minutes.

Digitized by Google

Le thermomètre se met à monter régulièrement pour atteindre :

Après quatre minutes..... T = 37°3

Il y a donc eu une élévation de température de 2°,9.

II. Étincelles positives. — Débit de la machine, 0c000,004; température initiale, 35°. Après quatre minutes, la machine est arrêtée et on note 37°,8. L'élévation est ici de 2°,8.

Il résulte bien clairement de ces expériences que l'élévation de température se produit même dans le cas où il n'y a aucun phénomène vaso-moteur. Cette élévation est évidemment due à l'échauffement de l'air par l'étincelle.

Il faut remarquer que dans le cas de la brique l'élévation est indépendante du signe de l'étincelle, contrairement à ce qui s'est produit pour l'avant-bras. Il semble donc qu'il y ait une part de l'accroissement de température qui soit due à des phénomènes circulatoires.

Pour trancher définitivement cette question, il fallait faire de nouvelles expériences en cherchant à se mettre à l'abri de toutes les causes perturbatrices étrangères au phénomène à étudier. Il suffisait pour cela de déterminer la température locale de la région cutanée soumise aux étincelles, sans que l'indication du thermomètre pût être influencée : 1° par la température propre de l'étincelle, et 2° par l'air échauffé par elle. J'ai pris un cylindre de verre destiné à protéger le thermomètre de Seguin; ce manchon avait 2 centimètres de diamètre et était appliqué sur la face dorsale de l'avant-bras; le thermomètre était maintenu en place par un bouchon de caoutchouc fermant l'orifice supérieur du cylindre. Enfin, un conducteur terminé par une boule de 12 millimètres de diamètre était fixé sur la partie latérale du manchon par l'intermédiaire d'une gouttière de paraffine, en sorte que, de part et d'autre d'une même génératrice du manchon, se trouvaient le thermomètre et l'excitateur. Avec ce dispositif, on voit que la

Digitized by Google

variation thermométrique ne peut être attribuée qu'à celle de la température locale de la région électrisée.

Pour que les résultats puissent être comparables, la longueur des étincelles a été encore choisie égale à 2 centimètres.

I. ÉTINCELLES POSITIVES. — Débit de la machine, 0c000,0047; température initiale, 30°; durée des étincelles, 4 minutes.

Première minute.....	30°4
Deuxième —	30,6
Troisième —	30,9
Quatrième —	31,2

Il y a bien eu élévation de la température locale comme dans les expériences précédemment rapportées. Cette élévation a été, pendant la durée des étincelles, de 0°,8.

Mais j'ai continué à observer le thermomètre après l'arrêt de la machine, pour connaître exactement l'allure complète du phénomène thermique local.

Voici le tableau relevé sur mon registre d'expériences :

Cinquième minute.....	T = 31°4
Sixième —	31,5
Septième —	31,6
Huitième —	31,8
Neuvième —	31,9
Dixième —	32
Onzième —	32
Douzième —	32
Treizième —	31,9
Quatorzième —	31,8
Quinzième —	31,6

Ces nombres montrent clairement : 1° que la température locale a continué à s'élever après l'arrêt de la machine; 2° que l'accroissement maximum a été atteint vers la dixième ou onzième minute; 3° que cette température maxima s'est maintenue un certain temps pour décroître ensuite lentement. L'élévation thermométrique est de 1°,6.

Digitized by Google

II. Étincelles négatives. — Débit de la machine, 0m000,00457; température initiale, 29°.

Première minute.....	T = 29°
Deuxième —	29,2
Troisième —	29,3
Quatrième —	29,5

Le thermomètre indique encore une élévation de la température locale, mais elle est moins rapide et moins importante qu'avec les étincelles positives. Cependant, en continuant à noter les indications thermométriques, j'ai obtenu le tableau suivant :

Cinquième minute.....	T = 29°6
Sixième —	29,7
Septième —	29,9
Huitième —	30
Neuvième —	30,1
Dixième —	30,2
Onzième —	30,2
Douzième —	30,1
Treizième —	30
Quatorzième —	29,9

Ainsi, l'ascension thermométrique ne s'est pas arrêtée avec la fin des étincelles. La température maxima a été atteinte vers la dixième minute, puis la colonne mercurielle s'est mise à descendre lentement.

L'élévation de température a été de 1°,2.

La série des expériences que je viens d'exposer montre bien que l'affirmation de Duchenne de Boulogne n'est pas conforme à ce que l'on observe. Le soin que j'ai apporté à ces déterminations et les précautions que j'ai prises ne laissent pas de place pour le moindre doute. Lorsque Duchenne dit que la température locale baisse sous l'influence des étincelles, il ne dit pas à quelle méthode il a eu recours ni même s'il a utilisé un thermomètre pour faire sa constatation. Ce grand observateur était sans doute mal outillé pour des recherches de ce

Digitized by Google

genre; de plus, on sait avec quelle ardeur il a combattu les applications de l'électricité statique en thérapeutique pour limiter son choix exclusivement aux courants faradiques.

Maintenant, demandons-nous si cette élévation de température est bien la cause de la sensation produite par l'étincelle. L'élévation la plus forte que nous ayions observée est de 1°,8, et les étincelles ont été appliquées pendant quatre minutes. La réponse n'est pas douteuse : cette élévation de température est trop faible pour pouvoir expliquer à elle seule la sensation éprouvée.

Il est certain que la sensation de choc doit trouver son explication dans le phénomène électrique qui constitue la décharge, c'est-à-dire dans la brusque chute de potentiel qui a lieu au moment où s'établit l'équilibre entre le conducteur électrisé et le sol. Ce brusque changement d'état électrique provoque bien la sensation de choc, de même qu'il provoque aussi la secousse musculaire par l'excitation des nerfs moteurs et des fibres musculaires.

Nous croyons aussi que c'est à lui qu'il faut attribuer une grande partie de la sensation générale qui accompagne l'étincelle; les nerfs sensitifs répondent à leur façon à cette excitation électrique, et c'est leur réaction à cette brusque chute de potentiel qui constitue la sensation éprouvée. Mais il y a peut-être aussi à faire intervenir dans la sensation de l'étincelle l'effet thermique de cette étincelle. La quantité de chaleur emmagasinée dans ce trait lumineux est évidemment très faible; cette chaleur pourrait s'appeler par analogie de la chaleur de tension. Il serait raisonnable d'admettre que l'effet thermique, quoique tout à fait superficiel, a sa part dans la sensation générale produite. Et ce qui donne assez de poids à cette manière de voir, c'est le soulèvement de l'épiderme que nous avons signalé et qui se montre chaque fois que les étincelles sont fréquemment répétées en un même point. Il y a une véritable *brûlure* au premier degré; cette brûlure ne peut s'expliquer que par la température propre de l'étincelle.

Digitized by Google

Pour nous, la sensation due à l'étincelle est donc complexe : une partie, et c'est la plus grande, est produite par la brusque chute de potentiel, qui impressionne, qui excite d'une façon particulière les nerfs sensitifs de la peau, et une autre partie, due à l'effet thermique de l'étincelle, qui se traduit par une piqûre superficielle.

Influence du signe des pôles. — Après avoir recherché expérimentalement le mécanisme de la sensation cutanée due à l'étincelle, nous nous sommes demandé, si la *qualité* du pôle d'où émane l'étincelle intervient dans l'intensité de cette sensation. Nous avons vu combien grande est cette influence qualitative pour les courants galvaniques.

Cette recherche est simple à faire; cependant, comme la longueur des étincelles fait varier, pour un même pôle, la sensation obtenue, il faut se mettre dans des conditions bien identiques de longueur d'étincelles, de débit de la machine, de diamètre des excitateurs.

Pour cela, nous avons placé la face palmaire de la main sur un support, et avons disposé au-dessus de la face dorsale un des pôles de notre machine statique, l'autre pôle communiquant au sol, ainsi que notre corps. Nous avons produit quelques étincelles, tantôt positives, tantôt négatives, en donnant à la vitesse de rotation de la machine exactement la même valeur. En recommençant l'expérience un certain nombre de fois, nous avons nettement reconnu que l'étincelle négative produit une sensation plus intense que l'étincelle positive; mais ce n'est pas le sentiment de piqûre qui est plus accentué avec la négative, c'est au contraire le sentiment de *choc* qui est plus violent dans le cas de l'étincelle négative.

En essayant de faire cette détermination sensitive sur un grand nombre de personnes non prévenues et sans indiquer le signe de l'étincelle, constamment la sensation a toujours été accusée plus forte avec le pôle négatif qu'avec le pôle positif; les pôles étaient reconnus à l'aide d'une flamme.

Digitized by Google

Réciproquement, la sensation différente produite par les étincelles positive et négative permet de déterminer le signe des pôles d'une machine statique. Nous avons bien souvent mis ce procédé en pratique, et chaque fois que nous avons fait la vérification par un moyen physique, la concordance des résultats existait.

La méthode simple que nous venons d'exposer aurait pu suffire pour trancher la question de qualité des pôles sur l'intensité de la sensation; mais nous avons pensé qu'il n'était pas inutile de chercher une autre méthode tout à fait exacte, reposant non pas sur l'*intensité* de la sensation éprouvée dans l'un et l'autre cas, mais bien sur le *commencement* de la sensation.

Comme l'influence qualitative des étincelles sur la sensibilité cutanée n'est pas indiquée nettement dans les différents traités d'électricité médicale, il était nécessaire de s'entourer de toutes les précautions, afin d'établir une fois pour toutes cette loi physiologique.

Nous nous sommes servi, non pas de l'étincelle directe, mais de l'étincelle *indirecte* ou *médiate*.

Pour cela, nous avons fait usage de l'excitateur médiat que nous avons décrit dans les *Archives d'électricité médicale* du 15 décembre 1894 (Étude graphique de la contraction musculaire produite par l'étincelle statique).

Il dérive de la bouteille électrométrique de Lane, à laquelle on a enlevé toute capacité; le condensateur est remplacé par un flacon de verre (*fig.* 18) qui joue le rôle de pied isolant; la communication qui existait entre l'armature externe et la tige horizontale à boule mobile a été supprimée; enfin, un conducteur terminé par une boule E destinée à être appliquée directement sur la peau est fixé à la garniture métallique qui se trouve à la partie supérieure du pied isolant en verre de l'appareil. Le pôle à étudier est relié à la boule fixe B portée par le flacon à l'aide d'un conducteur métallique C. La tige horizontale est graduée en millimètres, et la vis micrométrique V permet de mesurer les trentièmes de millimètre.

Digitized by Google

Dans ces conditions, l'étincelle jaillit entre les boules B et B', et la sensation est perçue au point de la peau où est appliquée la boule E, jouant en réalité le rôle d'électrode. On cherche, pour déterminer l'influence qualitative des pôles, la distance qui doit séparer les deux boules entre lesquelles jaillissent les étincelles pour que l'on commence à sentir l'impression causée par les décharges produites entre B et B'.

Comme on le voit, cette méthode est la même que celle que nous avons toujours suivie dans le cas des courants galvaniques et faradiques. Il est bien plus aisé, en effet, de dire le moment précis où l'on commence à sentir quelque chose au

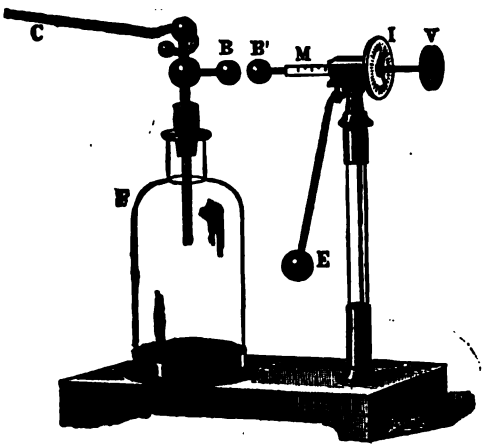


Fig. 18. — Excitateur médiat de l'auteur.

niveau de la peau que de dire si telle sensation est plus forte que telle autre, affirmation qui ne repose sur rien d'exact, car nous n'avons pas dans ce cas de terme de comparaison.

En opérant comme nous venons de l'exposer, il n'y a pas à craindre l'influence de la variation de longueur d'étincelle, car dans les deux cas (positif et négatif) ces longueurs sont très petites et du même ordre de grandeur.

Voici quelques chiffres pris dans notre registre d'expériences et qui indiquent la distance explosive nécessaire dans chaque

Digitized by Google

cas pour produire le début de la sensation cutanée. Les chiffres suivants se rapportent au cas où c'est la pulpe de l'index qui repose sur la boule-électrode E de notre appareil : la position du doigt est restée la même dans chaque expérience et la machine avait la même vitesse de rotation.

	Longueur des étincelles correspondant au début de la sensation.	
	Pôle positif.	Pôle négatif.
	—	—
Expérience I.....	0,55	0,35
Expérience II	0,5	0,4
Expérience III	0,55	0,33

Le résultat est bien net; la sensibilité de la peau est plus tôt excitée avec les étincelles négatives qu'avec les positives, puisque, comme le montre ce tableau, il faut des étincelles moins longues avec le pôle négatif qu'avec l'autre pour que nos nerfs sensitifs cutanés soient excités. Dans ce cas, la sensation ressentie est seulement celle d'un choc; l'excitateur médiat permet précisément de dissocier la sensation complexe dont nous avons parlé plus haut : le sentiment de piqûre dû à l'effet thermique de l'étincelle est ici supprimé.

Cette considération nous semble être complètement négligée aujourd'hui en électrothérapie, et cependant il est aisé d'en saisir toute l'importance.

L'excitateur médiat, très utile pour provoquer la contraction musculaire, en supprimant la douleur provenant de l'effet thermique de l'étincelle, donnera, au point de vue thérapeutique, des résultats bien différents de ceux dus à l'excitation immédiate où l'étincelle, jaillissant directement sur la peau, y détermine la sensation complète de la décharge disruptive avec tous les effets que nous avons étudiés. Le résultat thérapeutique, on le conçoit, sera différent suivant l'une ou l'autre méthode d'excitation, l'étincelle directe ayant une action sur la sensibilité, sur les nerfs nutritifs, sur les actes réflexes, etc., bien plus puissante que l'étincelle indirecte obtenue par l'excitation médiate.

Digitized by Google

Nous insistons sur ces deux modes d'excitation franklinienne, car les indications cliniques doivent faire préférer l'une à l'autre étincelle, directe ou indirecte; l'une ne doit pas être remplacée par l'autre indifféremment.

Influence de la longueur des étincelles. — L'influence de la longueur des étincelles sur la sensibilité de la peau méritait d'être recherchée. Malheureusement, pour étudier cette question, il n'était guère possible de faire des mesures ou des inscriptions du phénomène, comme lorsqu'il s'agit, par exemple, de la contraction musculaire. Pour celle-ci, nous avons montré (1) que la longueur de l'étincelle augmentant, l'énergie de la secousse croissait aussi, mais plus vite, et que l'on pouvait dire que la secousse est proportionnelle au carré de la longueur de l'étincelle. Pour la sensibilité, il est impossible de donner des lois aussi précises.

D'après les nombreuses expériences que nous avons faites, la longueur de l'étincelle fait varier l'une des sensations composantes au détriment de l'autre; nous avons dit que la sensation totale de l'étincelle pouvait se décomposer en un sentiment de piqûre et en un sentiment de choc.

On peut dire que la sensation de choc occasionnée par une étincelle sur la peau croît avec la longueur de l'étincelle (il ne s'agit pas ici de secousse, mais du choc particulier qui constitue la sensation locale de l'étincelle), pendant que la sensation de piqûre va en s'affaiblissant.

En sorte que des étincelles petites occasionnent surtout une sensation de piqûre, douloureuse et désagréable, tandis que des étincelles longues produisent surtout une sensation de choc, quoique le sentiment de piqûre ne soit pas complètement disparu et reste parfaitement perceptible.

Influence du diamètre des excitateurs. — L'étude de l'influence du diamètre des excitateurs, d'où jaillissent les étin-

(1) *Arch. d'élect. méd.*, 15 déc. 1894.

Digitized by Google

celles sur la sensibilité de la peau, ne peut pas être faite avec plus de mesures que n'en comporte l'influence de la longueur des étincelles.

D'ailleurs, ce que nous avons dit à propos de la variation de la longueur se retrouve pour la grosseur des excitateurs relativement à la sensation produite.

Si on prend des boules de diamètre croissant, comme nous l'avons fait, 7^{mm}, 12^{mm}, 18^{mm}, 22^{m}, 31^{mm}, 39^{mm}, 59^{mm} et que l'on cherche à analyser les sensations éprouvées *pour les étincelles de même longueur,* on reconnaît que les étincelles les plus douloureuses sont celles qui proviennent des *petites* sphères. Avec elles, en effet, le sentiment de piqûre est très accentué, tandis que la sensation de choc est à peu près nulle.

C'est ce qui explique la douleur que nous avons signalée dans nos expériences sur l'élévation de la température locale; nous avons vu à ce propos que cette douleur n'était pas accusée vainement, puisque régulièrement une vésicule, quelquefois importante, survenait au point frappé par ces étincelles, jaillissant de petites boules. Avec des sphères de plus grand diamètre, c'est le sentiment de choc qui domine; celui de piqûre est moins prononcé; mais comme c'est surtout la piqûre qui rend douloureuse la sensation d'une étincelle, on peut dire que l'*intensité de la sensation cutanée est en raison inverse du diamètre des excitateurs servant à produire l'étincelle.*

Il y a dans ce résultat une indication thérapeutique; si l'on veut agir principalement sur la sensibilité de la peau à l'aide des étincelles, on prendra l'étincelle négative et un excitateur de faible diamètre.

Dans le travail que nous avons publié dans les *Archives d'électricité médicale* et dont nous avons déjà parlé, nous avons montré par la méthode graphique que pour obtenir des secousses musculaires énergiques, il fallait au contraire prendre comme excitateur une sphère à grand diamètre.

Comme on le voit, la relation qui existe entre le diamètre

Digitized by Google

des excitateurs et les phénomènes moteurs produits par l'étincelle est l'inverse de celle qui existe pour les phénomènes sensitifs.

Friction électrique. — Après l'étude que nous venons de faire sur l'étincelle considérée comme excitatrice des nerfs sensitifs de la peau, il convient de dire quelques mots de l'action du procédé électrothérapique qu'on appelle la *friction électrique.*

Cette étude est singulièrement facilitée par la connaissance que nous avons maintenant des diverses circonstances qui font varier la sensation due à l'étincelle.

Nous rappellerons que la friction électrique se pratique avec un excitateur sphérique que l'on promène, en l'appuyant, sur la surface du corps recouvert des vêtements ou d'une flanelle. Dans ces conditions, des étincelles très courtes jaillissent entre l'excitateur et la peau. Ces étincelles sont même en général multiples. La sensation éprouvée au niveau de la peau s'explique par ce que nous avons dit à propos de l'influence de la longueur des étincelles sur la sensibilité cutanée. Les petites étincelles, avons-nous dit, agissent plus douloureusement que les longues, parce que c'est surtout un sentiment de piqûre qu'elles occasionnent; la sensation particulière de choc est presque nulle.

Il est donc facile de comprendre, d'après cela, que la friction électrique, qui met en jeu des étincelles très courtes, doive produire une sensation douloureuse sur les nerfs cutanés. Mais il y a une autre considération à envisager pour expliquer la douleur ressentie par ce mode thérapeutique. C'est la multiplicité des étincelles; quand la boule est promenée sur la peau recouverte de vêtements ou de laine, l'étincelle, au lieu d'être unique, comme elle l'est à distance, est au contraire multiple. Il en résulte aussi une multiplication de la sensation qui est douloureuse et qu'on met à profit en électrothérapie pour agir sur la sensibilité et sur les actes réflexes. Il faut noter de plus que la sensibilité est d'autant

Digitized by Google

plus éprouvée que la boule est promenée plus lentement sur la peau. On tiendra compte de cette circonstance suivant les indications cliniques.

Pour le Dr R. Vigouroux, la friction électrique exerce une action locale excitante et des actions réflexes dont l'effet total est sédatif. Elle stimule la sensibilité de la peau et elle est utile dans l'anesthésie en plaques.

Souffle électrique. — Avant de parler de l'action de l'effluve sur la sensibilité de la peau, il est nécessaire que nous fassions connaître les expériences que nous avons entreprises dans le but de bien définir les conditions physiques où l'on se trouve placé lorsqu'on étudie l'action sur la sensibilité cutanée de ce mode d'électrisation.

On sait que le souffle électrique est obtenu en armant d'une pointe l'un des collecteurs d'une machine statique ou en approchant d'un des collecteurs une pointe reliée au sol. Dans l'un et l'autre cas, les molécules d'air s'électrisent, et c'est leur répulsion réciproque qui produit le phénomène du *vent électrique*.

Lorsqu'on consulte les traités spéciaux d'électricité, on ne trouve pas de renseignements précis sur les conditions physiques qui accompagnent ce phénomène; aussi nous a-t-il paru intéressant d'essayer de préciser ces conditions.

On sait, en effet, que le souffle électrique a pris, depuis quelques années, une grande importance parmi les méthodes utilisées en électricité médicale.

Je me suis demandé s'il n'était pas possible de déterminer expérimentalement comment varient, avec le signe de la pointe : 1° la surface impressionnée par le souffle; 2° l'intensité du vent; et 3° quelle est l'influence de l'angle du cône servant de pointe sur la surface influencée (1).

I. *Influence du signe de la pointe sur la grandeur de la surface impressionnée par le souffle.* — Pour étudier ce

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 9 décembre 1895.

Digitized by Google

point intéressant, on ne peut pas utiliser l'effet sensitif produit par le souffle sur la peau. J'ai pensé à profiter de l'action de l'ozone, formée pendant le souffle, sur le papier amidonné ioduré. En plaçant une feuille de papier sensible perpendiculairement à la pointe, rendue tantôt positive, tantôt négative, on trouve qu'il y a une différence très nette entre les réactions colorées dues au souffle négatif et au souffle positif. A cause de l'instabilité de l'iodure d'amidon formé sur le papier, il est utile de photographier chaque feuille aussitôt après l'expérience.

Si l'on a soin de placer chaque fois la surface sensible à la même distance de la pointe et de donner à la machine statique toujours la même vitesse, on constate que la zone circulaire bleue qui correspond au souffle négatif présente un diamètre plus petit, mais une teinte plns foncée que dans le cas du souffle positif; de plus, la teinte due au souffle positif va en se dégradant lentement vers la périphérie.

Ces résultats indiquent que le faisceau formé par l'air électrisé est plus divergent lorsque la pointe est reliée au pôle positif que lorsqu'elle est reliée au pôle négatif, ou, ce qui revient au même, que la densité électrostatique est plus grande, pour une même distance, dans le cas du souffle négatif que dans celui du souffle positif.

Ces données expérimentales peuvent trouver leur application en électrothérapie, où l'on a employé jusqu'à aujourd'hui l'un ou l'autre souffle indifféremment.

II. *Influence du signe de la pointe sur l'intensité du vent électrique.* — Pour évaluer l'intensité du vent produit, j'ai employé une sorte de pendule formé d'une tige rigide pouvant tourner facilement autour d'un axe horizontal et portant à sa partie inférieure une carte circulaire en papier. En dessous de la carte était placée une graduation en millimètres dont le zéro correspondait à la position d'équilibre du pendule : la pointe étant dirigée perpendiculairement vers le centre de la carte, il était facile de mesurer la distance à laquelle le souffle

Digitized by Google

repoussait cette carte. La longueur de la tige était de 35 centimètres. Voici quelques nombres obtenus :

Expérience I. — Distance de la pointe à la carte.....			85mm
	Recul de la carte...	Souffle négatif.	50
		Souffle positif.	30
Expérience II. — Distance de la pointe à la carte.....			55
	Recul de la carte...	Souffle négatif.	90
		Souffle positif.	60
Expérience III. — Distance de la pointe à la carte.....			35
	Recul de la carte...	Souffle négatif.	110
		Souffle positif.	55

Ces résultats montrent nettement que le vent négatif a une intensité plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, que le positif. On peut constater directement que la pointe reliée au pôle négatif d'une machine statique souffle plus fortement que lorsqu'elle est reliée au pôle positif; il suffit de placer la main ou la face en avant de la pointe; c'est même là un moyen pratique de distinguer le signe des pôles d'une machine statique.

III. *Influence de l'angle du cône formant la pointe sur la surface impressionnée par le souffle.* — J'ai employé comme réactif le papier ioduré amidonné. Les pointes qui m'ont servi pour ces expériences étaient construites avec une même tige de laiton ayant 9 millimètres de diamètre; les angles des cônes variaient de 96° à 8°,30'.

En plaçant la feuille de papier sensible toujours à la même distance, 6 centimètres, de la pointe reliée toujours au même pôle, le négatif, et en donnant à la machine exactement la même vitesse, on trouve qu'à mesure que l'angle de la pointe est plus petit, la zone circulaire teintée en bleu est aussi plus petite. C'est avec un angle voisin de 90° que la surface impressionnée atteint son diamètre maximum.

On ne peut donc, d'après ces résultats expérimentaux, tenir pour exacte la loi formulée par Boudet de Paris (1) : « Le dia-

(1) *Électricité médicale*, p. 124.

Digitized by Google

mètre de la surface influencée par la pointe est égal à une fois et demie la distance qui sépare la pointe de cette surface, » puisque la grandeur de cette surface dépend du signe de la pointe et de l'angle de cette pointe.

Une conséquence pratique que l'on peut déduire de ces recherches, c'est qu'il y a intérêt, en électrothérapie, à employer les pointes, non pas très effilées comme celles que construisent les fabricants, mais ayant, au contraire, un angle égal ou un peu supérieur à 90°.

Nous pouvons placer ici une remarque relative aux *phénomènes acoustiques* qui accompagnent l'effluve et qui sont très nets. Nous avons parlé déjà des phénomènes optiques quand nous avons dit qu'un moyen pour reconnaître le signe des pôles consistait à les armer chacun d'une pointe. La pointe négative porte un petit point brillant, tandis que la positive se termine par un pinceau violacé divergent.

Les phénomènes acoustiques que nous avons bien souvent observés sont les suivants : la pointe négative laisse écouler l'électricité silencieusement; la pointe positive, au contraire, est le siège d'un bruissement particulier permettaut de reconnaître facilement le signe de l'électricité.

Devant les effets thérapeutiques remarquables de l'effluve sur certaines affections des nerfs sensitifs et des nerfs trophiques de la peau, il est bien naturel de rechercher à expliquer le mécanisme de l'action produite par le souffle électrique. La sensation cutanée de l'effluve est celle d'un courant d'air frais, lorsque la distance de la pointe à la peau est suffisamment grande. M. Lecercle, de Montpellier, s'est demandé si le souffle électrique ne déterminait pas une variation du pouvoir émissif de la région cutanée soumise à l'effluve et si ce n'était pas la cause des bons effets thérapeutiques de cette méthode de franklinisation. Les expériences que M. Lecercle a faites sur des lapins préalablement rasés l'ont amené à admettre qu'il y avait de la part de la région cutanée soumise au souffle électrique une émission de chaleur, sans que les régions

Digitized by Google

voisines subissent des modifications de température bien appréciables(1).

M. Guilloz, professeur agrégé de la Faculté de Nancy, a repris les expériences de M. Lecercle et a démontré (2), en remplaçant la peau du lapin par la paroi d'un ballon en verre rempli d'eau tiède, que l'élévation thermométrique, attribuée à la chaleur venue de la peau par rayonnement, était, au contraire, le résultat de la chaleur cédée au thermomètre par convection sous l'influence de l'agitation de l'air par le souffle.

Les recherches sur les variations de la température locale de la peau soumise à l'effluve n'ont jamais été faites sur l'homme; aussi nous a-t-il paru intéressant d'entreprendre des expériences capables de faire connaître les phénomènes vasomoteurs dus à l'effluve.

Indiquons d'abord le dispositif expérimental adopté. Nous avons employé un thermomètre à température locale de Seguin; pour se mettre à l'abri d'une cause d'erreur possible provenant de l'action directe du souffle électrique sur le réservoir thermométrique, il était utile de protéger le thermomètre en le plaçant dans un manchon en verre dont le bouchon de caoutchouc maintenait en place la tige thermométrique.

Le réservoir du thermomètre était non pas au centre, mais très près de la circonférence du manchon. La pointe à effluve était dirigée vers le bord du manchon, de l'autre côté de la génératrice voisine du réservoir thermométrique. Dans ces conditions, si l'effluve s'accompagne de phénomènes vasomoteurs au niveau de la région électrisée, il est certain que ces effets se manifesteront aussi au point où est appliqué le réservoir du thermomètre, à cause de sa proximité du centre de la zone impressionnée par l'effluve.

Avant chaque expérience, nous avons eu soin de laisser le thermomètre se mettre en équilibre de température avec la

(1) *Archives d'électricité médicale*, 1894, p. 93.
(2) *Id.*, p. 278.

Digitized by Google

peau; on est obligé d'attendre environ trois quarts d'heure.

Sans nous inquiéter d'abord du signe de l'effluve, nous avons cherché à savoir s'il y avait une modification de la température locale de la région effluvée.

Région explorée : avant-bras, face antérieure. Pointe à angle obtus. Température initiale, 32°,3. On note successivement :

Première minute.....	32°1
Deuxième —	31,9
Troisième —	31,7
Quatrième —	31,5
Cinquième —	31,25

Il y a bien eu abaissement de température. Après cinq minutes, l'abaissement a été 1°,05; la pointe était distante de 5 centimètres de la peau de l'avant-bras.

Cet effet thermique est bien en rapport avec la sensation de fraîcheur qu'on observe pendant le souffle; il se produit une vaso-constriction bien suffisante pour rendre compte des heureux effets que nous obtenons en électrothérapie avec l'effluve, mais il était intéressant de savoir si les deux espèces d'effluve (positif et négatif) produisaient l'une et l'autre un abaissement thermométrique, et si cet abaissement avait la même valeur dans les deux cas.

De plus, au lieu d'arrêter la lecture du thermomètre en même temps que la machine, nous avons continué à observer la colonne mercurielle; cette lecture était indispensable pour connaître exactement et entièrement la variation thermique cutanée. Dans les deux cas, la même vitesse était donnée à la machine statique.

Souffle positif. — Température initiale, 31°,2; région antéro-externe de l'avant-bras gauche. Voici les températures lues :

	Températures.	Abaissements.
Première minute	31°1	0°1
Deuxième —	31	0,2
Troisième —	30,8	0,4
Quatrième —	30,6	0,6
Cinquième —	30,4	0,8

Digitized by Google

Le souffle cesse à ce moment. On note successivement ensuite :

	Températures.	Abaissements.
Sixième minute	30°3	0°9
Septième —	30,3	0,9
Huitième —	30,4	0,8
Neuvième —	30,45	07,5
Dixième —	30,5	0,7

On attend encore un quart d'heure : le thermomètre ne remonte pas à la valeur initiale; il est encore à 0°,3 au-dessous de la température d'équilibre.

Pendant le souffle, la température s'est abaissée de 0°,8; l'abaissement maximum a été de 0°,9 et a eu lieu vers la septième minute.

Souffle négatif. — Température initiale, 32°; région antéro-externe de l'avant-bras droit, symétrique de la précédente, le thermomètre marque :

	Températures.	Abaissements.
Première minute.....	31°9	0°1
Deuxième —	31,6	0,4
Troisième —	31,4	0,6
Quatrième —	31,2	0,8
Cinquième —	30,9	1

Le souffle est arrêté, et l'on continue à lire le thermomètre :

	Températures.	Abaissements.
Sixième minute.....	30°8	1°2
Septième —	30,8	1,2
Huitième —	30,9	1,1
Neuvième —	30,9	1,1
Dixième —	30,95	1,05
Onzième —	31	1

La température tend à revenir lentement à son point de départ, mais sans l'avoir atteint un quart d'heure après. A ce moment, le thermomètre marque 31°,6. Ici, l'abaissement a été de 1° après la sixième ou la septième minute.

Digitized by Google

Ainsi, quel que soit le signe de l'effluve, la température de la peau s'abaisse. Les expériences que nous venons d'exposer prouvent, de plus que l'abaissement est différent suivant le signe de l'électricité qui s'écoule par la pointe : le souffle négatif produit un abaissement thermométrique plus important que le souffle positif. Cette constatation, nous l'avons faite dans plusieurs expériences.

Il résulte bien de ces recherches que le souffle négatif a une action prédominante, non seulement au point de vue de la sensation produite, mais encore au point de vue des effets vaso-moteurs de la région soumise à son influence. L'abaissement thermométrique, qui atteint déjà, au bout de la cinquième minute, 0°,8 à 1°,1, suivant l'effluve employé, continue à se produire lorsque la machine est arrêtée. L'abaissement maximum a lieu vers la sixième ou septième minute, puis la température tend à reprendre sa valeur initiale; mais la marche ascendante du thermomètre se fait bien plus lentement que la marche descendante du début. Il faut tenir compte encore du débit de la machine; celle qui nous a servi pour nos expériences avait un débit variant entre 4 et 6 microcoulombs. Il est certain qu'avec une machine fournissant une grande quantité d'électricité, comme celle à cylindres d'ébonite que nous possédons, les effets vaso-moteurs sont bien plus accentués. Une chose intéressante à signaler, c'est que l'odeur d'ozone se communique à la peau électrisée par le souffle et persiste pendant plus de six heures après la séance.

L'abaissement de température, constaté soigneusement, comme on vient de le voir, lorsque la peau est soumise à l'effluvation statique, permet très bien de rendre compte de la sensation de froid éprouvée. Lorsqu'on pratique ce mode de franklinisation avec une machine à grand débit, comme la machine à cylindres concentriques de Bonetti, cette sensation est tellement prononcée, que nous avons vu un neurasthénique soumis à la douche électrique prendre un coryza pendant la séance.

Digitized by Google

L'effet thermique dû à l'effluve est lié incontestablement, comme le croit M. Lecercle, à des phénomènes vaso-moteurs. Il est très probable, et on ne pourrait guère l'expliquer autrement, qu'il y a sous l'influence du souffle électrique une vaso-constriction d'autant plus prononcée que l'on considère un point placé plus près du centre de la zone sur laquelle s'exerce le souffle. Cette vaso-constriction peut reconnaître pour cause l'énorme différence de potentiel qui existe entre la pointe électrisée et la peau, dont le potentiel est de signe contraire.

Quoi qu'il en soit, et quelle que soit d'ailleurs l'origine de l'abaissement de température, celui-ci existe bien et doit entrer en ligne de compte lorsqu'on fait l'étude de la sensibilité électrique de la peau ou que l'on cherche à comprendre les heureux effets de l'effluve, soit sur les nerfs sensitifs (névralgies), soit sur les nerfs trophiques de la peau (eczémas, ulcères variqueux, etc.). Comme on le sait, ces dernières affections ont été étudiées par M. le professeur Doumer, Loir et Marquant, de Lille; et par M. Monell, de New-York. Ces auteurs ont montré l'heureuse modification qu'apporte l'effluvation statique dans ces diverses affections cutanées

Douche électrostatique. — L'effluve dont nous venons d'étudier les effets au point de vue de la sensation produite sur la peau était obtenue à l'aide d'une tige terminée en pointe. On peut augmenter l'effet en prenant plusieurs pointes réunies en quantité sur un même conducteur de forme d'ailleurs quelconque. Dans ce cas, chaque pointe se comporte pour son propre compte, et l'effluvation ainsi faite porte le nom de *douche électrostatique.* La surface impressionnée est beaucoup plus grande qu'avec une seule pointe. M. Truchot a fait construire par M. Bonetti un petit appareil, appelé *araignée* à cause de sa forme spéciale. Il se compose de douze pointes, dont six pointes plus longues que les autres; les tiges sont horizontales et recourbées à leur extrémité vers le sol. A

Digitized by Google

l'aide d'une chaîne, on descend cette araignée à une certaine distance de la tête du malade isolé qu'on veut soumettre à l'action de la douche.

Dans ces conditions, la sensation produite sur la tête et sur la face est remarquable; on éprouve le phénomène de la toile d'araignée très nettement et en même temps on éprouve dans le cuir chevelu un sentiment difficile à décrire, accompagné de la sensation de fraîcheur habituelle au souffle; la sensation ne saurait même se comparer qu'à celle ressentie sous l'influence d'une brosse mécanique de coiffeur passée violemment dans les cheveux.

La douche électrique, indépendamment de la sensation cutanée, produit d'excellents effets dans les cas d'insomnie des neurasthéniques, dans les névralgies et les migraines.

Aigrette électrique. — L'aigrette est très voisine de l'effluve précédemment étudié. C'est encore le résultat de la décharge d'un conducteur porté à un haut potentiel; mais cette décharge est bien différente de celle qui produit l'étincelle. Ici le phénomène n'est pas instantané et la forme du courant électrique est représentée par une courbe qui s'incline beaucoup plus sur l'axe des temps,

L'aigrette diffère également de l'effluve en ce qu'elle s'obtient avec une tige métallique terminée en pointe *mousse* ou à l'aide d'une sphère en substance médiocrement conductrice, comme du bois. L'électricité éprouve une plus grande difficulté à s'écouler que dans le cas de l'effluve, pour lequel la tige est terminée en pointe *conique*. En d'autres termes, la pression électrostatique est moins grande dans l'aigrette que dans l'effluve.

L'aigrette s'accompagne d'un bruissement particulier qui indique l'écoulement de l'électricité : il y a par conséquent un mouvement de l'air ambiant; mais ce mouvement est bien moins prononcé que dans le cas de l'effluve. Enfin, on voit, dans l'obscurité, une lueur violacée beaucoup plus nette que

Digitized by Google

celle qui se montre quand on produit le souffle proprement dit.

La sensation cutanée due à l'aigrette est celle d'un sentiment de chaleur ou de très légères petites piqûres. Cette sensation n'est point douloureuse. L'aigrette obtenue avec une boule de bois est plus vivement ressentie que celle qui s'échappe d'un conducteur métallique. Quel que soit le conducteur, celui-ci doit être placé à une faible distance de la peau, 3 ou 4 centimètres.

Nous avons recherché si l'application de l'aigrette en une région de la peau modifiait la température locale de cette région et si les phénomènes vaso-moteurs pouvaient être décelés par le thermomètre.

Nous avons employé le même dispositif expérimental que celui indiqué à propos de l'effluve : le thermomètre à température locale était à l'abri de l'action de l'aigrette dans le manchon de verre. Nous avons pris pour produire l'aigrette une boule en bois de 22 millimètres de diamètre qui était placée à 2 centimètres de la peau.

Voici les résultats obtenus avec l'aigrette positive et l'aigrette négative :

1° *Aigrette positive.* — Face dorsale de l'avant-bras.

Température initiale.....	32°8
Après 5 minutes d'aigrettes.....	32,6
Abaissement de température.....	0,2

On continue à observer le thermomètre qui marque :

Après 10 minutes			32°7
15	—	.....	32,8
23	—	.....	32,9

Ainsi, l'aigrette a produit un abaissement de la température locale, mais peu prononcé, et, après une vingtaine de minutes, il y a au contraire une légère élévation sur la température initiale.

Digitized by Google

2° *Aigrette négative.* — Face dorsale de l'avant-bras :

Température initiale	31°2
Après 5 minutes d'aigrette.....	31°05
Abaissement de la température	0,15

Le thermomètre remonte après quelques minutes à sa valeur primitive. Comme ces expériences le montrent, l'effet thermique de l'aigrette est bien faible. Ce résultat rend compte de l'absence de douleur et de la très faible sensation cutanée produite par l'aigrette.

Ce que l'on peut retenir, c'est qu'il n'y a pas élévation de la température, comme dans le cas des étincelles, mais une tendance à l'abaissement de cette température, et par conséquent à la vaso-constriction.

Lorsqu'on emploie un conducteur métallique dont l'extrémité est ovoïde, on a, en même temps que l'aigrette véritable, de très fines étincelles qui viennent produire des résultats différents et troubler les phénomènes vaso-moteurs. C'est ce qui explique la rubéfaction constatée par certains auteurs après l'application de l'aigrette. Aussi pensons-nous que l'on doive exclusivement choisir une boule en bois ou en toute autre substance médiocrement conductrice pour obtenir l'aigrette *pure*.

La sensation déterminée par l'aigrette sur la peau est utilisée en électrothérapie pour obtenir des effets sédatifs sur les régions très sensibles, telles que la face.

Bain électrostatique. — Un des modes de franklinisation très employé, comme l'on sait, est le bain électrique ou mieux, pour éviter certaines confusions, le bain électrostatique. C'est l'état du sujet dans lequel celui-ci fait partie du conducteur, dont il partage l'état. Il est, en somme, un simple prolongement de l'un des pôles de la machine, le pôle opposé étant prolongé par le sol lui-même, et ces deux prolongements, chargés d'électricité contraire, sont séparés par la couche d'air qui se trouve entre le sol et le tabouret.

Digitized by Google

Il ne faut pas croire que dans le bain électrique l'électricité soit en repos; il y a au contraire déperdition et renouvellement constants d'électricité. Si l'on arrête la machine, le sujet cesse alors de donner des signes électriques. La décharge se fait donc d'une façon continue dans l'atmosphère qui entoure le sujet. Celui-ci se trouve dans le circuit d'un véritable courant d'électricité statique qui s'échappe par tous les cheveux, les poils des vêtements, le bout des doigts, les cils, etc.

Cet écoulement d'électricité donne lieu à des sensations particulières qui sont accusées différemment, suivant les individus; cependant, on peut distinguer un picotement général, surtout accentué vers les cheveux : la sensation d'une toile d'araignée flottant librement sur la figure est assez nette. On peut encore remarquer une sensation de souffle sur le bout des doigts, de chaleur aux mains, de la sueur, etc.

L'action du bain statique est naturellement généralisée; elle se porte sur tous les nerfs de la peau, nerfs sensibles et vaso-moteurs. Cette action, difficile à constater sur les sujets sains et bien portants, est au contraire très nette lorsqu'on soumet certains malades au bain. C'est ainsi que l'on voit des malades à peau sèche et insensible, difficile à réchauffer, recouvrer rapidement la sensibilité et avoir une circulation cutanée aussi active qu'auparavant grâce à l'influence du bain. Il faut cependant remarquer que si l'action immédiate du bain statique est toute périphérique, celle-ci détermine secondairement des réactions internes d'un grand secours dans le traitement de certaines affections, comme l'anémie, l'hystérie, la neurasthénie.

On s'est demandé si le bain positif était préférable au bain négatif ou inversement. Giacomini (1) attribue au bain négatif une action hyposthénisante que n'aurait pas le bain positif. En réalité, on est peu renseigné sur la différence des deux bains au point de vue des effets sensitifs.

---

(1) *Biblioth. du Médecin praticien*, t. XIV, p. 90.

Digitized by Google

Quant aux applications thérapeutiques, nous avons eu l'occasion de constater que dans le traitement de l'eczéma, le bain négatif semble préférable au bain positif. (*Lyon médical*, 2 février 1896.)

Digitized by Google

CHAPITRE VI

V. — Courants de haute fréquence.

Ces courants, de découverte toute récente, ont eu pour point de départ les expériences de Hertz, qui, au moyen de la décharge des condensateurs, a montré la possibilité d'obtenir des ondulations électriques extrêmement rapides, pouvant atteindre, comme fréquence, un billion par seconde. En Amérique, Elihu Thomson et Tesla purent obtenir des courants de très haut potentiel et de grande fréquence qui firent l'étonnement du monde savant.

Mais c'est au professeur d'Arsonval que revient l'honneur d'avoir étudié ces courants de haute fréquence, au point de vue biologique, et d'avoir montré que le médecin possède avec eux un précieux moyen d'obtenir des modifications dans les échanges nutritifs (oxygène absorbé, acide carbonique exhalé, urée éliminée, etc.) pouvant servir à la guérison de certaines maladies encore mal déterminées.

D'ailleurs, M. d'Arsonval s'occupait depuis plusieurs années déjà de l'influence de la rapidité des interruptions des machines à courants alternatifs sur les excitations sensitives et motrices. Dès 1888, cet éminent physicien-biologiste était arrivé à obtenir avec un alternateur 10,000 excitations par seconde. C'est donc méthodiquement que d'Arsonval a été conduit à étudier les effets des courants de grande fréquence sur l'organisme.

Il était tout indiqué, pour le sujet qui nous occupe, de chercher à voir comment la sensibilité est modifiée par ces courants. Nous devons d'abord exposer le dispositif que nous

Digitized by Google

avons utilisé pour la production des courants de grande fréquence.

Ne possédant malheureusement pas d'alternateur au laboratoire, nous avons employé une grosse bobine de Ruhmkorff et un trembleur rapide. La bobine, qui est une des plus volumineuses que l'on trouve, avait un fil induit de 130 kilomètres et était munie d'un condensateur de 15 microfarads. Les deux fils portant les bornes de la bobine induite arrivaient au système imaginé par M. d'Arsonval et que nous allons décrire (*fig.* 19).

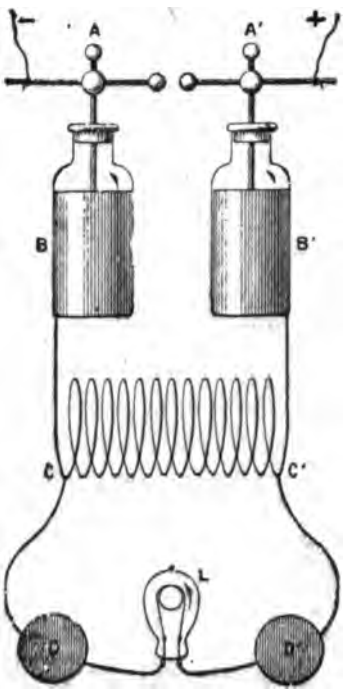


FIG. 19. — Dispositif pour les courants de haute fréquence.

Deux bouteilles de Leyde BB', portent à leur partie supérieure, au moyen des armatures internes A et A', deux tiges métalliques horizontales terminées en boule et dont la distance peut être réglée à volonté ; c'est entre ces boules que se fait la décharge oscillatoire des condensateurs. Chaque bouteille de Leyde repose sur une lame de cuivre portant deux tiges munies de bornes où l'on fixe, soit un solénoïde à gros fil *cc'*, soit un autre solénoïde contenant dans son intérieur un circuit induit de second ordre, le tout contenu dans de la valvoline.

Supposons qu'en CC' soit un solénoïde à gros fil ; à chaque fois qu'une étincelle part entre A et A', un courant oscillant extrêmement énergique prend naissance dans le solénoïde ; si, à l'aide d'un arc métallique, on réunit une des spires de solénoïde à une autre, ou l'une des plaques inférieures à l'autre, on voit une étincelle qui est beaucoup plus longue que celle

Digitized by Google

qui éclate entre A et A′; la self-induction du solénoïde joue ici le principal rôle. Appelons le courant alternatif de grande fréquence pris en CC′, courant de premier ordre.

Si, maintenant, on prend un solénoïde identique au premier (*fig.* 20) et renfermant dans son intérieur un autre solénoïde à fil fin plongé dans de la valvoline, on a, en SS′, un courant alternatif de grande fréquence, mais dont la tension est très augmentée. Appelons-le courant de second ordre.

Avec l'un ou l'autre dispositif, on obtient des courants alternatifs d'une très grande fréquence, pouvant atteindre 500,000 à 1 million d'alternances par seconde.

Si l'on prend dans les mains des rhéophores métalliques,

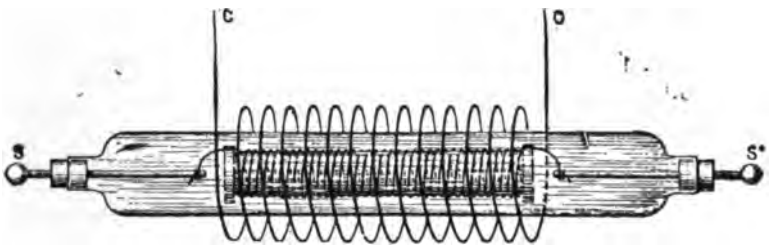


Fig. 20. — Courants de haute fréquence; courants de second ordre.

on n'éprouve absolument aucune sensation au niveau de ces électrodes, que l'on se serve du courant de premier ordre ou du courant de second ordre. Rappelons brièvement l'explication qu'a donnée M. d'Arsonval de ce résultat paradoxal. Deux explications pouvaient être tentées : 1° ou bien ces courants à haut potentiel ne pénètrent pas dans l'organisme; 2° ou bien nos nerfs sensitifs ne peuvent pas être excités par des vibrations aussi rapides.

La première hypothèse doit être écartée, car des expériences récentes de M. d'Arsonval ont montré que si on place dans l'intérieur du solénoïde un animal quelconque, sans qu'il existe aucun contact, le corps de cet animal est le siège de courants induits capables de modifier les combustions intimes

Digitized by Google

et capables aussi d'agir à leur tour sur un circuit fermé dans lequel on peut placer une lampe à incandescence que l'on voit s'illuminer. Il y a donc bien pénétration de ces courants alternatifs de grande fréquence dans le corps.

Par conséquent, la deuxième hypothèse doit être considérée comme acceptable, jusqu'à ce qu'on en trouve une autre meilleure, ce dont il est permis de douter. Nos nerfs sensitifs cutanés ainsi que les nerfs moteurs sont organisés de manière à répondre seulement à des vibrations de fréquence déterminée : ces nerfs se comporteraient alors comme ceux de sensibilité spéciale, optique et acoustique, pour lesquels, on le sait, les vibrations trop rapides ou trop lentes restent sans réponse.

On peut expliquer l'absence de sensations de la part de ces courants extraordinairement rapides par l'action particulière appelée par Brown-Séquard *inhibition*. Ces courants exerceraient un effet inhibitoire sur nos terminaisons nerveuses sensitives, comme l'a constaté le professeur d'Arsonval; il dit, en effet : « Les tissus traversés par ces courants deviennent rapidement moins excitables aux excitants *ordinaires*. Cette diminution se traduit même par une analgésie remarquable qui frappe les points par où le courant pénètre dans le corps; cette analgésie persiste, suivant les cas et les sujets, de une à vingt minutes. »

Nous avons essayé de voir ce que devenait la sensibilité électrique des régions soumises pendant un temps donné à ces courants de grande fréquence, ce qui présente pour nous un intérêt particulier.

Nous avons expérimenté d'abord avec les courants faradiques, puis nous avons exploré de la même façon la sensibilité électrique avec les courants galvaniques.

1re Expérience. — Le sujet est placé sur un tabouret isolant recouvert d'une plaque métallique reliée à l'une des extrémités du fil de la bobine plongée dans la valvoline. Dans la paume

Digitized by Google

de la main droite du sujet est placé un cylindre *métallique* communiquant avec l'autre borne de la bobine de second ordre. Le courant inducteur qui anime le trembleur rapide et qui produit le courant de haut potentiel est fourni par 15 accumulateurs. On a déterminé au préalable la sensibilité de la paume de la main du sujet avec les courants faradiques en se servant du rhéostat en U. La sensation *minima* a lieu pour la division 59.

Après trois minutes de passage du courant de haute fréquence et de haut potentiel, on cherche de nouveau l'apparition de la sensation pour les courants faradiques. On est obligé cette fois d'élever le rhéostat jusqu'à la division 64; ce qui signifie que la résistance interposée sur le trajet du courant faradique a dû être diminuée pour que le sujet puisse sentir le courant. Donc, le courant de grande fréquence a produit une grande diminution de la sensibilité farado-cutanée de la région soumise à ce courant.

2e Expérience. — Courant de haute fréquence (1er ordre). Le même dispositif expérimental est employé; mais, cette fois, les fils sont reliés aux bornes CC' (*fig.* 19). L'apparition de la sensation produite par le courant faradique, en utilisant un tampon explorateur et la méthode monopolaire, a lieu lorsque le rhéostat est à la division 48.

Le sujet est soumis pendant 3 minutes au courant de d'Arsonval.

On va explorer de nouveau la sensibilité toutes les minutes, à partir de la cessation du courant de haute fréquence :

Première minute.....	54
Deuxième —	52
Troisième —	50
Cinquième —	48

Il y a bien eu anesthésie partielle, puisque la sensation *minima* ne s'est montrée que pour la division 54 du rhéostat, au lieu de 48; mais cette anesthésie n'a pas été de longue durée (5 minutes environ).

Digitized by Google

3e Expérience. — Courants de haute fréquence (2e ordre). C'est la même expérience que la première; mais, cette fois, on a exploré la sensibilité, toutes les minutes, et jusqu'à ce qu'elle ait repris sa valeur initiale. La sensation *minima* avant le passage du courant de haute fréquence a eu lieu pour la division 48 du rhéostat.

Après 3 minutes, on recherche de nouveau la sensation *minima :*

Première minute.....	58
Deuxième —	58
Quatrième —	58
Cinquième —	57
Sixième —	57
Septième —	56
Huitième —	55
Neuvième —	55
Dixième —	52
Onzième —	51
Douzième —	50
Treizième —	48

Le résultat est bien de même sens que celui déjà trouvé dans les expériences précédentes; mais on voit, de plus, que l'anesthésie a été plus profonde avec les courants de second ordre qu'avec ceux de premier ordre.

Modifications de la sensibilité galvano-cutanée. — La recherche de la sensibilité galvanique a été faite ici avec le pôle positif; la possibilité de mesurer l'intensité rend les déterminations plus précises.

Courant de 1er ordre. Apparition de la sensation *minima* avant l'expérience, 2 mA. Le sujet est soumis au courant de haute fréquence de premier ordre, bornes CC', pendant 4 minutes. On cherche de nouveau le moment de l'apparition de la sensation, et on trouve cette fois 3,5 mA.

Il faut augmenter le courant pour produire sur la même région cutanée la même sensation. Le courant de haute fré-

Digitized by Google

quence jouit donc de la propriété de diminuer la sensibilité électrique de la peau aussi bien par les courants galvaniques que pour les faradiques.

Courant de 2e ordre. La sensation initiale a lieu encore pour l'intensité 2 mA. Le sujet est soumis au courant de d'Arsonval pendant 4 minutes; puis on recherche de nouveau le moment d'apparition de la sensation galvanique. Il faut cette fois 4 mA. pour que la sensation ait lieu.

Il est donc permis, devant ces résultats, de généraliser et de dire que le courant de haute fréquence de second ordre atténue davantage la sensibilité électrique de la peau que le courant de premier ordre.

Nous avons encore voulu voir ce que devenait la sensibilité électrique de la peau lorsqu'on produit avec ces courants la *friction* sur une région donnée. On sait que cette friction s'obtient en interposant entre la peau et un rhéophore métallique un morceau de flanelle ou de papier huilé; il jaillit alors entre le rhéophore et la peau une véritable pluie de feu qui agit énergiquement sur les nerfs sensitifs en occasionnant une sensation douloureuse, comme la friction statique. La douleur est d'autant plus vive que l'on déplace moins vite le rhéophore; si on promène l'électrode rapidement, on n'éprouve qu'une sensation de chaleur peu douloureuse.

Ayant mesuré l'apparition de la sensation faradique sur la face dorsale de la main d'un sujet, nous avons trouvé au rhéostat 48; puis nous avons soumis cette même région à la friction de haute fréquence pendant 5 minutes. La sensation faradique minima n'a plus eu lieu que pour la division 60 du rhéostat; il y a donc eu nettement anesthésie des téguments.

Nous ferons remarquer ici que si l'on employait pour appliquer les courants de haute fréquence des électrodes recouvertes comme celles habituellement utilisées en électrothérapie, les différentes couches de gaze interposées entre la plaque métallique et la peau joueraient le même rôle que la flanelle et qu'il jaillirait entre la plaque et la peau, à travers les tissus

Digitized by Google

spongieux des électrodes, une multitude d'étincelles qui sont loin d'être agréables, comme nous l'avons vérifié plusieurs fois.

Une autre remarque relative à l'action de ces courants sur la sensibilité cutanée, c'est que si l'on prend entre les doigts l'un des fils de la bobine induite placée dans la valvoline, bien que l'autre fil ne soit pas en communication avec le corps, on éprouve à ce niveau une sensation très vive de brûlure et de *chaleur* qui oblige à abandonner le fil. La brûlure que l'on ressent dans ces conditions n'est point un phénomène de suggestion, car il y a une véritable mortification des tissus en ce point lorsqu'on a persisté, malgré la douleur, à garder pendant plusieurs minutes le bout du fil de second ordre entre les doigts.

Digitized by Google

RECHERCHES PHYSIOLOGIQUES

SUR UNE MOISISSURE NOUVELLE

L'EUROTIOPSIS GAYONI

PAR M. J. LABORDE

PRÉPARATEUR A LA STATION AGRONOMIQUE DE BORDEAUX

INTRODUCTION

I

L'étude des phénomènes d'ordre chimique et physiologique produits par la vie des êtres microscopiques a acquis une importance considérable depuis les travaux admirables de Pasteur, qui en a fait une branche nouvelle de la science. Les infiniment petits, aussi bien que les êtres supérieurs, sont constitués par des cellules vivantes dont la nutrition est soumise aux mêmes exigences et aux mêmes lois. Mais le mécanisme de la destruction de leurs aliments est beaucoup plus facile à découvrir chez les êtres microscopiques que chez les êtres supérieurs, parce qu'en raison de la simplicité de leur organisme, ils laissent l'observateur complètement maître des conditions d'existence de leurs cellules. C'est ce qui explique l'abondance des travaux effectués dans ces dernières années sur les champignons inférieurs et les microbes proprement dits.

Les conditions de nutrition générale des champignons inférieurs, que j'envisagerai seuls ici, ne sont déterminées actuellement que pour un très petit nombre d'entre eux, et, comme

Digitized by Google

l'a dit M. Duclaux, « cette étude a été impossible tant qu'on n'a su les cultiver que sur des milieux organiques complexes, dont la composition était toujours mal connue, et où la nature et la quantité de l'aliment hydrocarboné, azoté et minéral étaient également incertaines. » C'est Pasteur qui a montré le premier, en constituant des milieux artificiels propres à la nutrition des levures et des mucédinées, qu'il existe une relation étroite entre leur développement et l'absorption de certains aliments minéraux définis. M. Raulin entreprit ensuite, pour un champignon spécial, l'*Aspergillus niger*, de déterminer la nature et les proportions de sels minéraux purs et d'une matière hydrocarbonée, à mettre en solution dans l'eau, pour obtenir un milieu artificiel capable de donner, sans mélange d'espèces étrangères, des récoltes aussi abondantes que dans le milieu naturel le mieux approprié. On connaît suffisamment les résultats du travail magistral de M. Raulin pour qu'il soit inutile d'insister davantage.

Aucun expérimentateur n'a poussé aussi loin que M. Raulin l'étude de l'alimentation minérale d'un autre organisme inférieur; cependant des résultats intéressants ont été obtenus à la même époque par M. Mayer pour la levure de bière.

D'autres travaux ont visé plus spécialement l'alimentation azotée de ce dernier champignon. Pasteur a montré qu'il y a absorption d'ammoniaque pendant la vie de la levure, et M. Duclaux a trouvé que, même en présence des matériaux albuminoïdes les plus assimilables, cette plante utilise l'ammoniaque dans son alimentation.

M. Mayer, en étudiant, comme sources azotées pour la levure, les diverses matières albuminoïdes et certains produits qui en dérivent, a vu que l'azote ne peut être fourni que par des matières ayant subi un commencement de digestion, sans être descendues trop bas dans l'échelle des produits dérivés, sauf, toutefois, pour les degrés très inférieurs, comme l'urée ou l'allantoïne, qui se rapprochent des sels ammoniacaux par leur composition chimique.

Digitized by Google

M. Laurent a recherché pour le même végétal la valeur alimentaire comparative des nitrates et des sels ammoniacaux, à la suite d'assertions contradictoires de Dubrunfaut, qui admettait la consommation des nitrates, et de M. Mayer, qui admettait l'assimilation des sels ammoniacaux comme beaucoup plus facile que celle des nitrates. Les résultats de M. Laurent montrent que la levure préfère les sels ammoniacaux aux nitrates, d'une façon manifeste. Ce savant a étudié d'autres plantes pour lesquelles il conclut que les unes préfèrent les nitrates, les autres les sels ammoniacaux, que d'autres enfin consomment également les deux.

Les champignons inférieurs étant dépourvus de chlorophylle, on sait qu'ils ne peuvent emprunter le carbone nécessaire à la construction et à l'entretien de leurs tissus qu'à des matières organiques formées par les végétaux ou par les animaux, qui se nourrissent eux-mêmes aux dépens des végétaux.

Le nombre des produits organiques qui peuvent servir à l'alimentation des cellules vivantes n'est pas très considérable, et parmi ce nombre, ceux qui constituent en général des aliments de prédilection sont des matériaux de réserve, et par cela même indirectement assimilables. Pour être digérés, ils doivent subir, dans l'intérieur des cellules ou dans le milieu extérieur où elles vivent, une transformation préalable en produits plus simples; transformation qui serait déterminée par certaines substances actives sécrétées par les cellules et auxquelles on donne le nom de diastases.

Ces substances ne peuvent être encore considérées comme des espèces chimiques définies, car elles n'ont pu être isolées à l'état de pureté, malgré tous les efforts qui ont été faits dans ce but; des recherches nombreuses en ont beaucoup augmenté le nombre depuis quelques années, mais jusqu'à présent on ne peut les caractériser que par les réactions chimiques qu'elles provoquent. Leur individualité, assez bien fixée pour quelques-unes, l'est encore incomplètement pour beaucoup d'autres; la même remarque s'applique à leur rôle physiologique.

Digitized by Google

En somme, quant à la nature des diastases, et corrélativement à la manière dont elles déterminent les réactions chimiques attribuées à leur présence, on en est encore réduit à des hypothèses.

Nos connaissances actuelles indiquent une très grande variété dans la production des diastases par les champignons inférieurs; c'est l'*Aspergillus niger* encore qui a été particulièrement étudié à ce point de vue : il s'y prête d'ailleurs admirablement.

M. Gayon a constaté le premier que cette moisissure, ainsi que le *Penicillium glaucum*, a la propriété d'intervertir le sucre de canne en produisant une diastase analogue à celle que sécrètent les levures alcooliques qui font fermenter ce sucre (1), tandis que d'autres moisissures, et en particulier certains mucors, sont complètement dépourvues de cette propriété. M. Gayon a montré aussi que ces mucors, qui sont capables de faire fermenter le sucre interverti à la manière des levures alcooliques, sont sans action sur le sucre de canne, et a établi ainsi d'une façon irréfutable que ce saccharose n'est pas directement assimilable par une cellule vivante.

La sécrétion de sucrase a été constatée ensuite chez d'autres moisissures, par exemple, chez l'*Aspergillus orizæ* par M. Atkinson, chez le *Penicillium Duclauxi Delac.*, par MM. Bourquelot et Grazianni, etc.

La production d'amylase et, par suite, la saccharification de l'empois d'amidon par les moisissures, a été signalée d'abord par M. Duclaux pour l'*Aspergillus niger* et le *Penicillium glaucum*, par M. Atkinson pour l'*Aspergillus orizæ*, par MM. Gayon et Dubourg pour le *Mucor alternans*, etc.

M. Bourquelot a reconnu aux cellules de l'*Aspergillus niger*

(1) C'est Döbereiner et Mitscherlich qui ont constaté la première fois que le sucre de canne est interverti pendant la fermentation. Plus tard, M. Béchamp vit une foule de végétations cryptogamiques, développées spontanément dans l'eau sucrée, provoquer le même phénomène. Peu de temps après, M. Berthelot, en traitant par l'alcool le liquide de culture des levures, obtint un précipité qui agissait sur le sucre comme ces levures.

Digitized by Google

ou du *Penicillium glaucum* la propriété de rendre assimilables divers autres aliments hydrocarbonés, tels que le maltose, le tréhalose, l'inuline et certains glucosides, et il a admis la production de diastases correspondantes, une maltase, une tréhalase, une inulase (1) et une émulsine, laquelle a été trouvée en même temps par M. Gérard chez le *Penicillium glaucum*.

Parmi ces diastases diverses produites par les moisissures et les levures, la sucrase a été étudiée plus particulièrement que toutes les autres; les principaux auteurs qui se sont occupés de ses propriétés sont MM. Kjeldahl, Mayer, Duclaux, O'Sullivan et Tompson, et surtout Fernbach, qui a établi que les propriétés de la sucrase de l'*Aspergillus niger* ne sont pas identiques à celles de la sucrase des levures, parmi lesquelles il y a encore des différences à ce point de vue.

En étudiant la fonction diastasigène de plusieurs champignons inférieurs, M. Duclaux a vu que la production de certaines de leurs diastases est une résultante des conditions physiologiques et du mode d'alimentation.

D'après les recherches de M. Fernbach sur l'*Aspergillus niger*, il n'y a aucune relation physiologique entre le fait de la formation des spores et celui de l'apparition de la sucrase dans le liquide de culture. Le phénomène d'interversion du sucre se produisant dans l'intérieur des cellules, c'est là qu'est la source de sucrase qui se diffuse ensuite dans le liquide dès que les conditions de la vie deviennent défavorables, quelle que soit d'ailleurs la période du développement de la mucédinée.

Autrement dit, le passage de la sucrase, de l'intérieur des cellules dans le milieu extérieur où elles vivent, est en relation avec les phénomènes physiologiques de désassimilation qui se produisent probablement avec plus d'intensité lorsque les conditions d'existence des cellules deviennent défavorables.

M. Fernbach a trouvé encore que, dans les conditions nor-

(1) Diastase analogue à celle qui a été trouvée par M. Green, le premier, dans les tubercules du topinambour. (*Annals of Botany*, t. I, 1888.)

Digitized by Google

males, la quantité maximum de sucrase que la plante pourra élaborer se trouve formée dès l'origine du développement, alors qu'elle n'a atteint que le tiers de son poids total.

Pour les levures, on retrouve en général les mêmes faits que pour l'*Aspergillus niger*, et, de plus, la quantité de sucrase produite varie plus avec le mode d'alimentation azoté qu'avec la nature de l'aliment hydrocarboné.

Dans un premier mémoire sur la nutrition intracellulaire, M. Duclaux a montré combien est complexe la signification du mot aliment, et, d'après des résultats obtenus avec l'*Aspergillus niger*, il conclut que l'on peut classer les matières hydrocarbonées en deux groupes principaux : celles qui peuvent servir à la germination et au développement de la jeune plante, et celles qui ne sont utilisées que par la plante adulte.

Dans un second mémoire, M. Duclaux a étudié l'allure que prend la nutrition intracellulaire de la levure alcoolique lorsque les cellules, vivant comme les moisissures au large contact de l'air, n'ont à leur disposition que des aliments très médiocres comme les produits principaux de la fermentation alcoolique. Pendant que ces produits sont brûlés partiellement, l'état de souffrance du globule se traduit par une dégénérescence grasse due à un phénomène d'autophagie analogue à celui qui a été étudié par Pasteur.

M. Laurent a fait des expériences nombreuses sur la polyphagie de la levure et a vu qu'elle pouvait emprunter son carbone à un grand nombre de matières organiques autres que les sucres qu'elle préfère. Dans le même travail, il étudie la formation des réserves hydrocarbonées dans des conditions de nutrition particulières; ces réserves, de nature glycogénique, peuvent être formées aux dépens d'une liste de corps très différents.

Les travaux de MM. Pasteur, Van Tieghem, Fitz, Gayon, Gayon et Dubourg, ont montré que des changements dans les conditions d'existence des moisissures amènent des changements profonds dans les phénomènes de nutrition.

Digitized by Google

Bien que n'ayant aucune relation directe avec les levures proprement dites, comme l'a démontré Pasteur, quelques-uns de ces végétaux, placés dans des milieux où l'accès de l'air est très restreint au lieu d'être libre comme dans la vie normale, agissent sur certaines matières hydrocarbonées et en particulier sur certains sucres, à la manière des levures. On peut, en effet, passer, par des transitions ménagées, des moisissures, qui sont de purs agents de combustion, aux levures, qui possèdent au plus haut degré la propriété d'être ferments (1). C'est ainsi que l'on voit apparaître l'alcool, produit d'abord en petite quantité par le *Penicillium glaucum* ou l'*Aspergillus glaucus*, puis en quantité plus grande par les mucors qui, eux, se développent alors sous une forme particulière rappelant celle des levures.

Dans l'étude de la nutrition hydrocarbonée des végétaux inférieurs, on trouve encore une propriété assez générale, celle d'exercer une action élective sur certaines substances qui ne constituent pas une espèce unique. Pasteur est le premier qui ait découvert ce fait pour l'acide racémique que le *Penicillium glaucum*, quand il vit péniblement, dédouble en acides droit et gauche en consommant de préférence le premier.

Les travaux de M. Lebel sur la combustion par les moisissures de certains alcools doués de pouvoir rotatoire ont enrichi la science de faits analogues, nouveaux et intéressants.

C'est en mettant à profit la propriété élective du *Mucor circinelloïdes* et son défaut de sécrétion de sucrase, que M. Gayon a réussi à faire fermenter uniquement le sucre inactif que l'on trouve mélangé au sucre brut de canne, et à montrer que ce sucre neutre n'est pas une espèce unique, mais un mélange de glucose et de lévulose, comme le sucre interverti.

Dans la fermentation du sucre interverti par diverses levures, on a signalé aussi des actions électives qui ont été étudiées par MM. Dubrunfaut, Maumené, Bourquelot, Gayon et Dubourg.

(1) E. Duclaux, *Chimie biologique*, p. 234.

Digitized by Google

Les moisissures peuvent encore se nourrir aux dépens des matières albuminoïdes, qui sont, comme on sait, une source de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote.

C'est M. Duclaux principalement qui s'est occupé des actions chimiques subies par ces matières, et notamment par la caséine du lait. Sous l'influence du développement sur le lait de champignons tels que l'*Aspergillus glaucus* ou le *Penicillium glaucum*, la caséine, qui est attaquée tout d'abord, est coagulée par une petite quantité de présure sécrétée par le mycélium de la plante, puis redissoute par une caséase qui la transforme en une substance incoagulable et utilisable pour la nutrition des cellules. Le sucre de lait est attaqué ultérieurement avec formation d'acide oxalique.

Toutes les connaissances générales qui viennent d'être exposées sont éparses dans la science; elles résultent d'un grand nombre de travaux faits avec des organismes divers, et dont les conclusions n'ont pas été toujours suffisamment vérifiées.

Il y avait donc un grand intérêt à confirmer, avec un organisme nouveau, ces connaissances générales; celui que nous allons étudier jouit de propriétés telles que cette confirmation pourra être entreprise dans la très grande majorité des cas. Il présente dès lors un grand avantage au point de vue de l'étude de la nutrition des champignons inférieurs, et, avec son caractère de nouveauté rehaussé par des propriétés également nouvelles, il constituera, je crois, un type intéressant.

Dans cette monographie, je suivrai, d'une manière générale, le plan si bien tracé par M. Duclaux, page 197 de sa *Chimie biologique*, pour un travail de ce genre.

II

Lorsqu'on abandonne à lui-même, au contact de l'air, de l'empois d'amidon assez épais pour qu'il se prenne en gelée par refroidissement, on voit apparaître quelquefois à sa surface, et au milieu des îlots formés par le développement aérien de moisissures diverses, des taches de couleur rouge

Digitized by Google

sang ou plus ou moins pourprée, ne présentant tout d'abord aucune végétation extérieure.

Au premier aspect, on pourrait les considérer comme produites par un microorganisme bien connu, le *Micrococcus prodigiosus;* mais en examinant au microscope la substance qui porte ces taches, on reconnaît bien vite leur véritable origine.

On découvre dans toute leur épaisseur un feutrage mycélien fortement coloré en rouge, sillonnant en tous sens la masse de l'empois d'amidon, lui-même coloré par le pigment sécrété par le mycélium. A un âge plus avancé, ces taches présentent un très léger feutrage aérien constitué par des organes de reproduction qui se retrouvent aussi noyés dans l'empois. On est donc en présence d'une moisissure; je l'ai isolée, et j'ai entrepris son étude au point de vue physiologique.

Les résultats présentés dans ce travail ont été obtenus à la Faculté des sciences de Bordeaux, dans le laboratoire de microbiologie de M. Gayon.

Je suis heureux de pouvoir remercier publiquement mon savant maître, un des plus autorisés en ces matières, des conseils qu'il m'a toujours prodigués avec tant de bienveillance.

Cette moisissure a été envoyée à M. Costantin qui a bien voulu en faire l'étude au point de vue botanique et la classer; je lui emprunte ci-après les résultats qu'il a publiés.

Digitized by Google

CHAPITRE I

Morphologie.

I

Sous le titre : *Eurotiopsis, nouveau genre d'Ascomycètes,* M. Costantin écrit dans le *Bulletin de la Société Botanique de France* (1893, t. XV, p. 236) ce qui suit :

« Le champignon dont il va être question a été rencontré accidentellement sur de l'empois d'amidon, dans le laboratoire de M. Gayon, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Bordeaux.

» Il se cultive aisément sur les milieux les plus divers et s'y observe sous deux formes reproductrices : *périthèces et conidies.*

» *Périthèces.* — Les périthèces sont de petites boules ne présentant pas de déhiscence régulière, dont la taille est extrêmement variable : on en distingue de très jeunes ayant 16 μ de diamètre; leur grandeur moyenne est de 50 à 60 μ, mais on en voit souvent qui atteignent 70 et même 80 μ. Ces petites masses sphériques ont une enveloppe formée de cellules disposées au début en mailles; elles contiennent des asques en nombre très variable. Les asques sont arrondis et mesurent 12 μ de diamètre, leur membrane est délicate, aussi se résorbe-t-elle avec une grande facilité; les ascospores se disséminent alors dans la cavité du périthèce. Le nombre des asques, et par cela même le nombre des spores contenues dans un périthèce, est très variable. La différenciation en asques et ascospores est quelquefois très précoce, et ces deux sortes de cellules peuvent nettement s'observer sur des périthèces ayant

Digitized by Google

seulement 36 μ et même 16 μ de diamètre. Au début, on constate que les groupes de huit ascospores sont nettement espacés les uns des autres. Toutes les cellules du périthèce ne sont pas fertiles en même temps.

» Les ascospores ovoïdes mesurent 6 μ sur 4 μ, elles sont légèrement pointues aux deux bouts.

» Les premiers stades du périthèce se voient assez difficilement; les plus petits, ayant 16 μ de diamètre, sont déjà bien différenciés. J'ai pu cependant observer des tortillons spiralés correspondant au premier début de ces formations; les tours de spire étaient peu serrés, et la spirale avait 16 μ de longueur. Je n'ai jamais observé qu'une seule spirale.

» *Conidies.* — L'appareil conidien a une structure également assez variable. Les spores qui terminent un rameau fertile peuvent être en chapelet, au nombre de trois ou quatre; elles sont ovoïdes et mesurent 12 μ sur 10. Au-dessous de l'extrémité du rameau fructifère se produit un autre rameau qui rejette le premier de côté. Cette seconde branche va se terminer plus haut que le premier chapelet par une spore qui pourra être unique. Au-dessous de cette spore, le développement du filament reprendra dans la même direction pour se terminer plus haut encore par une autre spore. Cette disposition sympodique peut se produire plusieurs fois.

» Assez fréquemment les spores sont alternativement à droite et à gauche de ce sympode; sur certains appareils fructifères cependant toutes les conidies sont du même côté.

» Fréquemment, les articles du sympode sont plus longs dans la partie inférieure de l'appareil fructifère que dans le haut. Mais cette règle n'est pas absolue et des irrégularités se manifestent fréquemment; on voit par exemple deux ou trois spores naître au même point.

» *Aspect des cultures.* — Macroscopiquement, les cultures de la moisissure précédente présentent les caractères suivants:

Digitized by Google

» En flacons Pasteur, sur moût de raisin, elle constitue une membrane épaisse d'un blanc rosé, rouge sang sur certains points; sur pomme de terre, il n'y a pas en général de coloration et le développement est peu abondant; sur d'autres substrats on remarque de belles touffes blanches, cotonneuses, devenant fréquemment rougeâtres.

» Les conidies sur certains milieux apparaissent d'abord et elles peuvent souvent s'y maintenir seules quelquefois pendant un temps assez long. J'ai vu des cultures âgées d'un mois ne présentant pas de périthèce. Ceci n'est d'ailleurs pas constant, j'en ai pu observer de moins âgées ayant de très nombreux appareils ascophores différenciés.

» Dans les cultures sur moût de raisin, les parties fortement colorées en rouge contiennent un grand nombre de périthèces; on voit dans ces régions que les spores isolées ont une légère teinte rosée. En masse, elles prennent une teinte rouge, et les périthèces sont fortement colorés.

» Cette teinte n'est d'ailleurs pas constante, et sur pomme de terre on a des périthèces tout à fait incolores.

» *Affinités*. — Le champignon que je viens de décrire présente quelques affinités avec les Eurotium par la nature de ses périthèces; il en diffère nettement par sa petite taille et surtout par son appareil conidial tout à fait différent.

» Ce dernier appareil est assez analogue, au contraire, à celui que M. Van Tieghem a décrit chez le *Monascus ruber*, mais la plante précédente se distingue de cette dernière par ses asques nombreux et octosporés.

» Je propose de lui donner le nom d'*Eurotiopsis Gayoni*, genre nouveau, espèce nouvelle. »

II

A cette étude de M. Costantin, j'ajouterai quelques observations personnelles sur la formation des périthèces et sur la reproduction de la plante par ses germes.

Digitized by Google

Le filament sur lequel va se former la petite boule est toujours jeune, assez court et produit par un filament plus âgé et plus gros. Il se coude à son extrémité de façon à former un angle à sommet arrondi dont le plus petit côté ne s'allonge plus que très lentement et cesse même bientôt de se développer. L'accroissement se porte alors sur le sommet de l'angle, le tube se gonfle à cet endroit et la matière protoplasmique s'y accumule (1); sa masse, d'abord homogène, ne tarde pas à se cloisonner en donnant naissance à plusieurs cellules.

Puis, à la base de cette formation, et peut-être en d'autres points, naissent des filaments nouveaux qui se pelotonnent sur le renflement, et forment ainsi une petite sphère à surface très irrégulière qui devient ensuite le siège des transformations décrites par M. Costantin.

Il arrive souvent que l'extrémité du filament fructifère n'a pas disparu complètement pendant la formation du jeune périthèce, et, dans certaines conditions de culture, on observe quelquefois qu'autour de ce bout de tube, dirigé en général perpendiculairement au pédoncule de la petite boule, se trouve enroulé en spirale un filament dont l'extrémité dépasse rarement celle du tube axial, et qui est en relation également avec le périthèce par son autre extrémité. Les tours de spire sont peu serrés, comme dans le cas, probablement analogue et unique, observé par M. Costantin.

J'ai obtenu ces spirales, en nombre assez grand, dans des cultures en plaque sur gélose rendue nutritive par des sels minéraux et un peu de mannite.

Les périthèces et les conidies, portés par des tubes aériens, forment en général la couche tout à fait extérieure de la végétation. Cependant, on trouve aussi très fréquemment les premiers de ces organes au milieu des tubes mycéliens enchevêtrés et anastomosés formant le thalle; non pas parce qu'ils

(1) Le filament présente alors tout à fait l'aspect d'une radicelle de vigne qui a été piquée par un phylloxera et qui a donné naissance à une nodosité.

Digitized by Google

ont pris naissance après cette dernière formation, mais bien parce que son développement s'est fait en quelque sorte par à-coups. Ainsi, dans certains cas, on peut observer, au début, l'apparition lente d'un thalle très mince portant des organes de reproduction très nombreux; ensuite, et sans cause apparente, la végétation acquiert une activité plus grande, des tubes aériens jeunes et très vigoureux sortent de ce thalle mince, qui augmente d'épaisseur par la suite. Les périthèces déjà formés se retrouvent alors emprisonnés au milieu du thalle, tandis que les conidies semblent avoir disparu. Des périthèces et des conidies de nouvelle formation s'observent aussi à la surface extérieure de ce nouveau développement.

Lorsque le milieu de culture est très mal approprié aux exigences de la plante, le développement, quoique réduit à un léger voile mycélien immergé dans la couche superficielle de ce milieu, donne naissance à des organes de reproduction complètement immergés comme le reste de la végétation. L'*Eurotiopsis G.* se distingue donc encore, en cela, d'autres genres bien connus de sa famille, tels que les *Penicillium* ou les *Aspergillus*.

Comme M. Costantin, j'ai observé très souvent l'absence complète des périthèces et aussi une rareté assez grande des conidies dans des cultures, même très anciennes, où la vie du champignon était à peu près éteinte. Ce développement anormal me paraît être dû à ce que la plante a été gênée, soit parce qu'elle manquait d'air, soit parce que l'aliment minéral ou hydrocarboné n'était pas celui qu'elle préfère.

Les ascospores de l'*Eurotiopsis G.*, comme tous les germes de cette nature, sont beaucoup plus résistantes que les conidies à toutes les causes qui peuvent détruire leur faculté germinative.

C'est ainsi qu'avec l'âge les conidies perdent assez facilement cette faculté, tandis que j'ai constaté que les ascospores ensemencées dans un liquide nutritif, après cinq ans de conservation à la température ordinaire, pouvaient encore

Digitized by Google

germer au bout de trois ou quatre jours et reproduire la plante.

Lorsqu'on suit au microscope cette germination, on voit la spore se gonfler d'abord, en devenant moins réfringente, et émettre ensuite un tube mycélien qui se cloisonne et se ramifie à l'infini.

Le commencement de la germination des conidies fraîches peut se produire au bout de quelques heures, à la température de 30° environ; il se poursuit ensuite comme ci-dessus.

Pour observer la germination des périthèces, il faut absolument qu'ils ne soient accompagnés d'aucune spore libre ni d'aucune conidie vivante, car ces derniers germes donnent un développement très rapide, qui empêche toute observation microscopique, avant qu'on n'ait pu saisir la moindre modification dans les périthèces.

On pourrait songer à prendre ces périthèces dans une culture suffisamment vieille pour que les conidies ne puissent plus germer; mais alors, l'enveloppe du périthèce est devenue si fragile qu'il est impossible d'éviter la mise en liberté des spores pendant la manipulation.

Le moyen le plus sûr pour éliminer les spores libres ou les conidies serait d'employer la méthode des dilutions, mais elle demande trop de tâtonnements; j'ai préféré employer le procédé suivant :

On peut assez facilement obtenir un mélange de conidies et de périthèces intacts en agitant dans l'eau distillée un fragment de moisissure jeune. Si on soumet alors ce mélange à l'action de la chaleur en portant l'eau qui le renferme à des températures croissantes dans des tubes capillaires, on constate que les conidies sont toutes tuées à 60°, tandis que les périthèces ne sont détruits qu'aux environs de 80°; les jeunes n'y résistent pas, d'autres plus âgés germent encore quelquefois.

Par conséquent, en ensemençant la goutte de liquide nutritif de la chambre humide avec une goutte d'eau du tube porté à 65°, on est sûr que les périthèces germeront seuls.

Digitized by Google

Au bout de vingt-quatre heures, l'évolution commence; il n'y a pas de déhiscence, le périthèce germe comme si c'était une énorme conidie. En un seul point, ou bien quelquefois successivement en divers points de sa membrane, naissent des tubes mycéliens qui se ramifient à l'infini et qui possèdent souvent à la base un diamètre équivalent à près de dix fois celui des tubes germinatifs d'une conidie ou d'une ascospore. Les ascospores qui garnissent l'intérieur du périthèce sont alors résorbées par couches successives : on voit très nettement leur contour et leur contenu se fluidifier en quelque sorte en face du point où la germination du périthèce a débuté. Vingt-quatre heures après ce début, on retrouve encore à peine quelques-unes de ces spores au milieu de leur ancienne enveloppe, complètement déformée par la végétation à laquelle elle a donné naissance.

Lorsque les périthèces sont très vieux, il paraît y avoir quelquefois déhiscence par extension et éclatement de la membrane, dus au gonflement des ascospores qui germent alors individuellement, sans cependant se disperser; on voit dans ce cas une multitude de tubes mycéliens de grosseur normale rayonner dans tous les sens autour de l'amas de spores, non encore germées, qui a conservé sensiblement la forme sphérique.

En dehors de cette étude de la reproduction de la plante par ses germes, je signalerai une particularité relative à son vieillissement. Lorsqu'on examine au microscope une culture du champignon, vieille d'un an au moins, on constate que les cellules qui le constituent ont pris un aspect particulier. Les tubes mycéliens, dont l'enchevêtrement formait le thalle, ont l'aspect de chaînes en chapelets dont les grains, très irréguliers, proviennent d'un renflement de la cellule comprise entre deux cloisons du tube. Les parois paraissent très minces, et l'intérieur vide, sauf un ou deux petits grains très réfringents perdus dans ce grand espace.

Ces chaînes de cellules se brisent avec la plus grande

Digitized by Google

facilité, de sorte que le thalle, autrefois très résistant, est devenu extrêmement friable. Il se présente alors sous forme d'un amas de globules de forme et de dimensions variables, dans lequel les conidies ne sont plus distinctes, les périthèces ayant conservé seuls leur forme primitive avec leur vitalité.

Digitized by Google

CHAPITRE II

Alimentation générale de la Plante.

I. — MILIEUX DE CULTURE.

L'*Eurotiopsis G.* peut se développer sur la plupart des milieux naturels où l'on voit apparaître les moisissures vulgaires : penicillium, aspergillus, mucors, etc.; cependant, sa présence est assez rare, et lorsqu'on rencontre cette mucédinée mélangée à d'autres espèces, son développement est en général très restreint. C'est qu'il existe entre elle et les autres espèces des différences assez notables dans leurs fonctions physiologiques et dans la rapidité de leur végétation.

Les moisissures vulgaires non seulement s'accommodent assez bien d'aliments quelconques, mais se développent en outre plus rapidement que l'*Eurotiopsis;* par suite, ce dernier se trouve dans un état d'infériorité marquée dans la lutte pour l'existence, telle qu'elle se produit toujours entre divers champignons tombant dans un même milieu de culture.

Mais si, dans ces conditions accidentelles, il ne possède que des désavantages, nous verrons, au contraire, que dans des cas particuliers il jouit de propriétés qui lui permettent de vivre, à l'exclusion de presque tous les autres champignons.

La recherche du milieu de culture type, tel que le liquide Raulin pour l'*Aspergillus niger,* étant d'un intérêt un peu secondaire à côté de l'étude générale des propriétés de la plante, je ne l'ai pas entreprise, d'abord parce qu'elle aurait pu m'en-

Digitized by Google

traîner un peu loin, ensuite parce que la composition minérale de ce dernier liquide, qui convient d'ailleurs à beaucoup de moisissures, convient très bien à l'*Eurotiopsis*, comme je vais le montrer.

Quand on remplace le sucre candi du liquide Raulin par le sucre interverti, et que ce liquide est réparti sur le fond d'un grand matras Duclaux fermé par un tampon d'ouate peu serré, sous une épaisseur de quelques millimètres seulement, on a, après stérilisation, un milieu qui, maintenu à la température de 28°, remplit les conditions physiques que j'ai reconnues être convenables à un développement vigoureux de l'*Eurotiopsis*.

Le sucre est épuisé complètement en cinq ou six jours, et le poids de récolte obtenu, dans ces conditions, avec 200 centimètres cubes de liquide contenant 10 grammes de sucre interverti, est constant et égal à $3^{gr}5$; d'où un rendement $\frac{p}{p} = 35$ pour 100 grammes de sucre consommé, rendement qui est sensiblement plus élevé que celui qu'a obtenu M. Raulin, pour l'*Aspergillus niger*, dans les conditions qu'il a indiquées, et qui est de $\frac{3,2 \times 100}{10 \times 1,05} = 30,5$, en calculant en sucre interverti le poids de saccharose utilisé.

Ce dernier chiffre est celui qui est relatif à l'influence du sucre seul, déduction faite de l'influence des autres éléments du liquide; c'est ainsi qu'il est comparable au premier, car l'*Eurotiopsis* ne se développe pas sur le liquide Raulin sans sucre.

Par conséquent, l'alimentation minérale et azotée du liquide Raulin permet d'obtenir, avec l'*Eurotiopsis*, une végétation suffisamment intense pour l'étude de son alimentation hydrocarbonée. Cependant, on peut se demander si, en modifiant convenablement l'aliment azoté, on n'arriverait pas à élever davantage le rendement $\frac{p}{p}$; c'est ce que nous allons examiner maintenant.

Digitized by Google

II. — ALIMENTATION AZOTÉE.

L'azote peut être mis à la disposition des moisissures sous la forme inorganique ou organique ; dans le premier cas, on peut distinguer deux formes de combinaisons assimilables, l'azote nitrique et l'azote ammoniacal ; dans le second, entrent un grand nombre de composés capables de fournir de l'azote aux champignons, mais les plus intéressants sont les matières albuminoïdes.

Dans les expériences faites pour étudier la valeur nutritive des divers composés azotés, minéraux ou organiques, qui vont être énumérés plus loin, les liquides de culture avaient la composition générale suivante :

Eau	200cc
Sucre interverti	10gr0
Azote	0,20
Acide tartrique	0,50
Tartrate neutre de potasse	0,15
Phosphate de magnésie	0,20
Acide sulfurique	0.02
Sulfate de fer et sulfate de zinc Silicate de potasse	traces

Cette formule a été employée dans la majorité des cas ; j'indiquerai plus bas ceux pour lesquels elle a dû être modifiée légèrement.

Les conditions physiques de culture ont été indiquées ci-dessus pour la culture sur liquide Raulin au sucre interverti, faite en même temps et servant de témoin.

Je rappelle ici la composition de ce témoin pour 200 centimètres cubes :

Eau	200cc
Sucre interverti	10gr0
Azotate d'ammoniaque	0,080
Acide tartrique	0,533
Phosphate d'ammoniaque	0,080
Carbonate de potasse	0,080
Carbonate de magnésie	0,053
Sulfate d'ammoniaque	0,033
Sulfate de fer et sulfate de zinc Silicate de potasse	traces

Digitized by Google

La récolte a été faite, dans chaque cas, aussitôt après la disparition complète du sucre dans la solution nutritive, disparition qui s'est produite au bout d'un nombre de jours assez variable depuis l'époque de l'ensemencement, et qui était constatée par des prises successives de 0cc,5 au plus, faites dans cette solution à l'aide d'un tube effilé et stérilisé, et essayées à la liqueur de Fehling.

Le tableau suivant indique : 1° la durée de la culture; 2° le rendement de la récolte obtenue, lavée à l'eau distillée et séchée à 100°, après avoir été essorée dans un nouet par compression entre les doigts; 3° l'acidité, au moment de la récolte, du liquide de culture ramené à son volume primitif de 200 centimètres cubes avec les eaux de lavage et d'essorage de la moisissure.

MATIERES AZOTÉES		DURÉE DES CULTURES en jours	RENDEMENT $\frac{p}{P}$ 0/0	ACIDITÉ DU LIQUIDE en Acide Tartrique PAR LITRE
				gr.
Azote inorganique.	Témoin	6	35,0	2,10
	Nitrate d'ammoniaque	6	35,5	1,88
	Nitrate de soude ou de potasse	11	34,0	0,37
	Tartrate d'ammoniaque	10	34,0	4,35
	Phosphate id.	12	30,2	7,10
	Sulfate id.	12	28,0	5,25
	Chlorhydrate id.	16	27,0	4,12
Azote organique		10	37,0	2,40

Les chiffres relatifs à l'azote organique sont la moyenne des résultats obtenus avec la série des produits suivants, résultats qui n'ont présenté entre eux que des différences peu importantes:

Peptone.
Eau de levure.
Asparagine.
Caséine.
Gluten.
Fibrine.
Urée.
Gélatine.
Albumine du sang.

Digitized by Google

L'albumine du sang doit être classée au dernier rang de cette dernière liste pour la rapidité du développement de la plante ainsi que pour le rendement de la récolte, mais l'albumine de l'œuf, qui a été essayée également, lui est encore inférieure; le rendement n'ayant atteint que 30 p. 100 au plus, on ne l'a pas fait entrer dans la moyenne.

Dans la série de l'azote inorganique, la composition générale du liquide de culture avait dû être modifiée dans quatre cas; pour le sulfate et le chlorhydrate d'ammoniaque, la dose de sel employé ne correspondait qu'à la moitié de la quantité d'azote indiquée, pour les raisons que je donnerai tout à l'heure; le liquide au phosphate d'ammoniaque était dans le même cas, et, de plus, le phosphate de magnésie avait été remplacé par le tartrate; avec le nitrate de potasse, le tartrate de potasse avait été supprimé.

Pour cette même série des composés minéraux, les variations du rendement semblent indiquer que la plante préfère les nitrates à certains sels ammoniacaux, mais non pas à tous, puisqu'on peut en excepter le tartrate. La faiblesse du rendement obtenu avec le phosphate, le sulfate et le chlorhydrate d'ammoniaque, s'explique par les changements survenus dans l'acidité des liquides de culture, au cours de la végétation.

Cette acidité était, au moment de l'ensemencement, de 2^{gr}6 par litre environ (exprimée en acide tartrique) pour tous les liquides, sauf pour le témoin et pour le liquide au phosphate d'ammoniaque, pour lesquels l'acidité correspondait à 3^{gr}0 et 5^{gr}2 d'acide tartrique par litre, dosée avec la phénolphtaléine comme indicateur (1).

Avec ces données, si on examine les chiffres de la quatrième colonne du tableau, on voit que l'acidité a augmenté considérablement avec les sels ammoniacaux, tandis qu'elle a diminué plus ou moins avec les nitrates. Il est évident que, pour assi-

(1) Avec le tournesol on aurait eu des chiffres plus faibles à cause de la présence du phosphate acide d'ammoniaque dans les deux liquides.

Digitized by Google

miler l'ammoniaque, la plante a décomposé le sel et mis l'acide en liberté; et, suivant la nature et la quantité de cet acide, la végétation était plus ou moins entravée.

C'est pour cette raison qu'on a été conduit, dans les cas indiqués, à diminuer de moitié la quantité d'azote mise à la disposition de la plante, de façon à éviter une trop forte proportion d'acide mis en liberté. Avec la dose double, en effet, on a vu l'acidité s'élever à plus de 6 grammes par litre pour le sulfate et le chlorhydrate, tandis que le poids de plante produite était plus faible (2^{gr}5 au lieu de 2^{gr}8), bien que la quantité d'azote assimilé fût plus grande. Il restait encore une forte proportion de sucre non utilisé, même après un contact prolongé du liquide avec la moisissure.

Avec une dose double de phosphate d'ammoniaque, le développement devenait presque impossible car l'acidité initiale, due à ce sel, était voisine de celle qui arrête le développement de la plante lorsqu'elle le décompose.

L'augmentation d'acidité se produit très rapidement au commencement de la végétation; c'est donc à ce moment que l'assimilation de l'azote paraît être maximum, et l'on peut remarquer, d'après les résultats obtenus avec les sels ammoniacaux, que la quantité d'azote nécessaire pour faire développer un certain poids de plante n'est pas toujours la même.

La diminution de l'acidité du liquide de culture, qui se produit avec les nitrates, ne peut être que le résultat de la saturation partielle de l'acide tartrique par l'ammoniaque, produit de désassimilation, provenant de l'oxydation des matières protéiques que s'était fabriquées la plante dès le début de son développement; pour les nitrates de potasse ou de soude, cette diminution provient principalement du passage de la base fixe à l'état de tartrate, pendant que l'acide nitrique est assimilé (1).

Si on laisse vieillir la plante dans le milieu qui lui a donné naissance, la réaction acide de ce milieu peut devenir alcaline,

(1) Ces derniers nitrates ne sont que très peu utilisés, ou le sont difficilement, si l'acidité initiale du liquide n'est pas suffisante.

Digitized by Google

et, avec les nitrates de potasse ou de soude, le liquide contient une quantité de carbonates alcalins assez grande pour donner une effervescence manifeste avec les acides.

Pour l'azote organique, le rendement est plus élevé que celui que fournissent les meilleures sources d'azote minéral; cela s'explique en partie si on tient compte de ce que ces matières organiques ne sont pas seulement une source d'azote, mais en même temps une source de carbone (1). De sorte que, pour être tout à fait comparable aux précédents, le chiffre de 37 p. 100 devrait subir une correction déterminée par le poids de plante produit par la matière azotée constituant seule avec les éléments minéraux un milieu de culture. Mais, pour les quantités employées de ces matières, ce terme de correction est nul, ou ne dépasse pas les erreurs d'expériences, excepté pour l'eau de levure qui contient des matières hydrocarbonées en même temps que des matières albuminoïdes.

Par conséquent, il est peut-être exact de voir dans l'augmentation du rendement une préférence de la plante pour certaines sources d'azote organique, sur les meilleures sources d'azote minéral; toutefois, il faut remarquer qu'à cette augmentation du poids de la récolte, correspond toujours une diminution dans la rapidité du développement, indiquée par l'augmentation de la durée de la culture, et variable avec la nature de l'aliment azoté.

En somme, l'expérience qui précède montre que l'*Eurotiopsis* peut emprunter l'azote à un assez grand nombre de sources minérales et organiques, en donnant un rendement au moins égal à celui que l'on obtient avec l'*Aspergillus niger* vivant sur son milieu type, dans les conditions indiquées par M. Raulin. De toutes ces sources azotées de la plante, le nitrate d'ammo-

(1) Avec l'asparagine et l'urée, qui se rapprochent des sels ammoniacaux par leur constitution chimique, le rendement était plus voisin du chiffre témoin qu'avec les autres sources d'azote organique. En outre, dans ces deux cas également, l'acidité avait diminué plus que dans les autres.

Digitized by Google

niaque est celle qui réunit les avantages les plus grands au point de vue de la rapidité du développement et de la commodité avec laquelle on peut constituer un milieu de culture artificiel.

III. — ALIMENTATION HYDROCARBONÉE.

Dans l'étude de l'alimentation hydrocarbonée de l'*Eurotiopsis*, nous allons rechercher quels sont les corps qui peuvent être utilisés, soit par la jeune plante, au moment de la germination, soit par la plante adulte, et quelles sont les transformations chimiques qu'ils subissent de la part du champignon. On constituera avec chacun d'eux en particulier un milieu de culture, dont on connaît déjà la composition minérale et azotée, et qui présentera en général les conditions physiques suivantes :

On aura 800 centimètres cubes de liquide, formant une couche de 2 centimètres environ sur le fond d'un grand matras Duclaux, maintenu à l'étuve à 30 ou 32°; le col du matras étant fermé par un bouchon portant un tube à entonnoir garni d'ouate et un siphon permettant de faire des prises de liquide ou bien de renouveler l'atmosphère intérieure par aspiration à l'aide de la trompe à eau.

Les milieux de culture seront toujours stérilisés avant d'être ensemencés, et renfermeront en général une proportion de 5 p. 100 de l'aliment hydrocarboné.

Amidon (1). — Avec cette proportion d'amidon, on obtient

(1) On sait que l'*Eurotiopsis* a été rencontré accidentellement sur l'empois d'amidon ordinaire, où la présence du champignon était indiquée par une coloration rouge. Ensemencé sur ce même milieu, très peu nutritif, stérilisé et disposé en couche mince dans un récipient analogue aux capsules Petri, où il se développe seul alors, la coloration gagne toute la masse à mesure que le mycélium s'étend, la végétation aérienne restant toujours très faible. Pendant ce temps, la mince couche d'empois se dessèche, et l'on finit par obtenir une plaque translucide présentant uniformément une belle coloration d'un rouge un peu orangé. L'amidon n'a pas subi pendant ce temps de transformation importante, car ce n'est pas lui qui donne la coloration rouge. Cette expérience n'a d'autre intérêt que d'être assez curieuse.

Digitized by Google

un empois presque solide, donnant naissance, après ensemencement, à une sorte de pellicule lisse qui, en s'épaississant, se dégage de la couche d'empois pendant que celui-ci est liquéfié immédiatement en dessous. La moisissure présente alors l'aspect d'une membrane de parchemin un peu épaisse qu'on aurait placée sur l'empois d'amidon.

Le développement continuant, les dimensions de la membrane augmentent, et ses bords, arrêtés par les parois courbes du vase, se retournent souvent à l'intérieur du substratum, sans que le reste de sa surface se ride; cette surface se saupoudre ensuite de granulations plus ou moins colorées de jaune, constituées surtout par des périthèces. La liquéfaction et la combustion de l'empois se poursuivent sans beaucoup d'activité, même si on a soin de renouveler l'atmosphère intérieure du vase, car il faut plus d'un mois pour faire disparaître à peu près complètement l'amidon.

Cette forme du développement de la plante est assez anormale; elle indique un certain état de gêne, que l'on peut faire disparaître en diminuant de moitié l'acidité du milieu de culture. Dès les premiers jours de l'ensemencement, on voit alors se dresser à la surface de l'empois des tubes aériens vigoureux qui produisent un feutrage de plus en plus épais, pendant que le jeune champignon enfonce profondément son mycélium dans la couche nutritive. Si l'épaisseur de cette couche est un peu réduite, elle peut être complètement emprisonnée dans les mailles du réseau mycélien et faire corps avec le thalle de la moisissure.

Dans ces nouvelles conditions d'acidité, l'empois est liquéfié et brûlé plus rapidement que dans les précédentes; mais, dans les deux cas, on ne constate la présence dans le liquide que de très petites quantités de sucre réducteur et de dextrine : le maximum est en effet de $0^{gr}2$ à $0^{gr}3$ p. 100.

L'*Eurotiopsis* a donc la propriété de saccharifier l'amidon, mais il ne sécrète pas beaucoup d'amylase, et son pouvoir comburant est voisin de son pouvoir saccharifiant. Cette sac-

Digitized by Google

charification est bien due à une action diastasique, car on peut la produire en dehors de la plante, soit avec le liquide de culture, soit avec le liquide cellulaire du champignon, dans les conditions suivantes :

1° A 75 centimètres cubes de liquide de culture, on a ajouté 25 centimètres cubes d'empois d'amidon à 10 p. 100 et 1 centimètre cube d'une solution alcoolique de thymol au 1/10e;

2° A 10 grammes de moisissure fraîche (correspondant à 2 grammes environ de matière sèche), triturée finement dans un mortier avec du sable, on a ajouté 100 centimètres cubes d'empois d'amidon à 4 p. 100 et 1 centimètre cube de thymol.

Dans les deux cas, on a préparé deux mélanges identiques, dont l'un était chauffé à 100°, pour empêcher l'action diastasique de se produire ultérieurement et servir de témoin; le tout a été mis ensuite à l'étuve à 50° pendant trente-six heures. Les liquides analsyés ensuite ont donné les résultats suivants :

	ROTATION OBSERVÉE	GLUCOSE p. 100	DEXTRINE p. 100	ROTATION CALCULÉE
	—	—	—	—
	div. sac.	gr.	gr.	div. sac.
N° 1. Liquide de culture.	+ 15	1,72	0,33	+ 14,9
N° 2. Liquide cellulaire.	+ 20,5	2.50	0,45	+ 21,0

Avec les liquides témoins, la rotation était sensiblement nulle, et il n'y avait pas traces de réduction de la liqueur de Fehling; l'action diastasique ne s'y était pas produite, comme on devait s'y attendre, tandis qu'elle avait été très énergique dans les autres cas.

Les résultats de l'analyse ont été indiqués dans l'hypothèse d'un mélange de glucose et de dextrine comme produits de la réaction, hypothèse qui est vérifiée par la concordance entre la rotation calculée et la rotation observée.

Au lieu de faire développer la plante sur l'amidon cuit sous forme d'empois, on peut essayer de lui présenter de l'amidon cru; mais on se heurte à une assez grande difficulté, qui est la stérilisation du milieu. On ne peut l'entreprendre qu'à une

Digitized by Google

température très inférieure à la formation de l'empois, si on veut éviter la dislocation du grain d'amidon; c'est donc très difficile, sinon impossible. Si le milieu n'est pas stérilisé, d'autres moisissures, comme le *Penicillium glaucum* ou l'*Aspergillus niger*, dont les germes sont présents presque partout, se développent rapidement aux dépens de l'acide tartrique du liquide et étouffent toute autre végétation.

On pourrait songer à remplacer l'acide organique par un acide minéral, l'acide sulfurique, par exemple; mais il y aurait lieu de redouter de sa part une influence fâcheuse analogue à celle qu'il exerce, même à des doses très faibles, sur la saccharification de l'empois d'amidon par l'amylase des moisissures, comme nous le verrons plus loin. D'autre part, si l'acidité est trop faible, ou si on la supprime complètement en n'employant que des sels minéraux neutres pour constituer le liquide nutritif, on est exposé à son envahissement par les bactéries.

C'est ainsi qu'on est réduit à n'essayer pour l'amidon cru que l'action de l'*Eurotiopsis* arrivé à l'état adulte.

M. Duclaux a montré que l'*Aspergillus niger* arrivé à maturité peut utiliser l'amidon cru comme aliment; il le transforme d'abord en glucose, qui est ensuite brûlé avec formation intérimaire d'acide oxalique, absolument comme l'amidon gélatineux.

L'*Eurotiopsis* jouit de la même propriété, sauf la production d'acide oxalique que l'on ne retrouve dans aucun cas. On prend pour cela une couche florissante de moisissure développée sur le liquide au sucre interverti, par exemple, et on remplace le liquide qui l'a produite par la solution minérale nutritive contenant l'amidon en suspension. Dans ces conditions, la plante se défend assez bien contre les envahissements étrangers; elle continue à prospérer en attaquant peu à peu la couche d'amidon cru précipitée au fond du liquide. On voit, en effet, cette couche diminuer progressivement d'épaisseur et disparaître complètement au bout d'un temps assez court, si on met la moisissure au libre contact de l'air.

Digitized by Google

Pour l'*Eurotiopsis*, comme pour l'*Aspergillus niger*, l'amidon cru est donc un aliment de la plante adulte, mais on ne peut pas dire d'une façon absolue qu'il ne puisse pas être utilisé par le champignon jeune.

Dextrine. — Avec la dextrine, on a un milieu de culture liquide dans lequel on peut suivre avec facilité les transformations de la matière hydrocarbonée pendant qu'elle est consommée par la plante. Comme les spores que l'on introduit pour l'ensemencement sont presque toutes mouillées par le liquide de culture, elles tombent au fond du vase, où elles germent en émettant des tubes mycéliens qui se dirigent vers la surface. Il faut ainsi un certain temps pour que le mycélium arrive au contact de l'air, mais la végétation devient ensuite très prospère; la couche de moisissure qui se forme est plus ou moins teintée de jaune, ondulée, avec un aspect cotonneux qui tient à un feutrage épais d'organes de reproduction.

Pendant ce temps, la dextrine est assimilée après avoir été saccharifiée, comme l'indiquent les prises successives faites dans le liquide de culture et pour lesquelles l'analyse a donné les résultats suivants :

	ROTATION OBSERVÉE	GLUCOSE p. 100	DEXTRINE p. 100	ROTATION CALCULÉE
	—	—	—	—
	div. sec.	gr.	gr.	div. sec.
Liquide primitif(1)...	+ 105	traces	5,30	+ 106,0
1er Essai.....	+ 64	1,31	3,00	+ 66,2
2e id.....	+ 38	2,90	1,17	+ 37,4
3e id.....	+ 14	1,30	0,40	+ 14,3

Ces chiffres montrent que durant la végétation de la moisissure, il y a dans le liquide de culture un mélange de dextrine et de glucose, et de plus, que la provision de sucre formé est

(1) La dextrine employée avait été préalablement privée de sucre réducteur par fermentation avec une levure et possédait alors un pouvoir rotatoire très voisin de 210°.

Digitized by Google

bien plus importante qu'avec l'empois d'amidon; le pouvoir saccharifiant est ici bien supérieur au pouvoir comburant.

La formation de glucose aux dépens de la dextrine est évidemment due à une action diastasique exercée par les produits de sécrétion de la plante, action qui peut être manifestée en dehors de sa vie, avec le liquide de culture et avec le liquide cellulaire, en procédant comme on l'a fait pour l'empois d'amidon. Ces liquides n'agissent pas seulement sur la dextrine, mais aussi sur l'empois d'amidon, et le sucre formé est du glucose dans les deux cas.

Maltose. — On admet généralement que le maltose n'est assimilé par une cellule vivante qu'à la condition d'être préalablement transformé en glucose à l'aide d'une diastase produite par cette cellule.

D'après les expériences de MM. Brown et Héron, Bourquelot, Dastre et Bourquelot, etc., certains liquides de l'organisme ont la propriété de dédoubler le maltose, propriété indiquée d'une façon très nette pour le sang et pour l'urine par M. Dubourg.

Cette propriété, reconnue aux cellules de l'*Aspergillus niger* et du *Penicillium glaucum* par M. Bourquelot, paraît être commune à la levure de bière, d'après les expériences de ce savant et celles plus récentes de M. Fischer.

Quand on alimente l'*Eurotiopsis* avec du maltose et qu'on suit la disparition du sucre à mesure que la plante grandit, il est assez difficile de savoir si l'aliment est dédoublé en glucose avant d'être consommé. Les prises successives faites dans le liquide de culture donnent d'une manière générale les résultats suivants :

	ROTATION OBSERVÉE	MALTOSE TROUVÉ P. 100	ROTATION CALCULÉE
	—	—	—
	div. sac.	gr.	div. sac.
Liquide primitif....	+ 65,0	5,11	+ 64,4
1er Essai.....	+ 42,0	3,41	+ 43,0
2e id.	+ 28,0	2,29	+ 28,7
3e id.	+ 14,5	1,37	+ 17,3

Digitized by Google

On voit que le maltose paraît être constamment seul dans le liquide, depuis le commencement jusque vers la fin de la consommation du sucre, puisque la rotation observée et la rotation calculée d'après le maltose trouvé concordent à peu de chose près. Pour la dernière prise, cependant, l'écart est plus considérable que pour les autres, ce qui indiquerait la présence d'une petite quantité de glucose; le calcul donne, en effet, une proportion de 0gr17 p. 100.

Par conséquent, si le maltose est dédoublé en glucose avant d'être consommé, ce dédoublement se fait au fur et à mesure des besoins de la plante, laquelle ne se crée pas à l'avance, comme avec la dextrine ou l'amidon, une provision d'un aliment plus facile à digérer.

Pour qu'il y ait transformation du maltose dans le liquide même de culture, il faut admettre la présence d'une diastase; or, elle ne peut être caractérisée que lorsque l'aliment commence à faire défaut, et, en réalité, le dédoublement se fait presque uniquement dans les cellules de la plante, au moins pendant la plus grande partie du temps que dure la combustion du sucre; c'est ce que je vais démontrer.

Prenons deux cultures parallèles sur maltose et arrêtons-les, la première lorsqu'il reste encore dans le liquide de culture environ le tiers de la proportion initiale de maltose, la deuxième après la disparition complète du sucre. Cherchons ensuite, pour toutes les deux, toutes choses égales d'ailleurs, suivant la méthode employée précédemment, quelle est l'importance de l'action diastasique que peuvent produire sur le maltose, en dehors de la vie de la plante, le liquide de culture et le liquide cellulaire. On a obtenu les résultats suivants :

		ROTATION saccb.	RÉDUCTION glucose p. 100	MALTOSE p. 100	GLUCOSE p. 100
		—	—	—	—
			gr.	gr.	gr.
Culture n° 1.	Liquide de culture.	+ 22,5	1,19	1,73	0,14
	Liquide cellulaire.	+ 13,0	1,66	0,52	1,34
Culture n° 2.	Liquide de culture.	+ 12,5	1,73	0,49	1,22
	Liquide cellulaire.	+ 12,6	1,75	0,32	1,56

Digitized by Google

Le dédoublement du maltose a été presque nul dans le premier de ces liquides, tandis qu'il a été très important dans tous les autres. Il existe donc, dans les cellules de la plante, depuis le début du développement jusqu'à la fin, une diastase qui dédouble le maltose en glucose, et qui, dans les conditions de culture que l'on connaît, ne se diffuse en quantité sensible dans le liquide nutritif que lorsque l'aliment hydrocarboné commence à faire défaut. Ce fait est tout à fait analogue à celui qui a été mis en lumière par M. Fernbach pour l'*Aspergillus niger* vivant sur le saccharose.

On peut remarquer qu'il y a une différence assez notable dans la manière dont l'*Eurotiopsis* assimile le maltose et l'amidon ou la dextrine, qui exigent tous les trois le concours d'une action diastasique.

Avec ces deux derniers corps, non dialysables, la plante ayant besoin de modifier son terrain de culture pour y puiser un de ses aliments, sécrète une diastase dès les premiers instants de la germination, tandis qu'avec le maltose, qui passe très bien à travers les membranes, le mycélium absorbe ce sucre en nature et le conduit dans l'organisme où il est ensuite digéré comme on sait.

Dans ce cas, la diffusion diastasique, qui n'a lieu qu'à partir d'un âge assez avancé de la plante, paraît être due uniquement à un phénomène de désassimilation sur lequel nous reviendrons plus tard, et qui est influencé probablement par plusieurs causes, pour l'*Eurotiopsis* comme pour l'*Aspergillus niger*.

C'est peut-être à l'une de ces causes qu'il faut rapporter les résultats de l'expérience suivante, où nous allons voir qu'on peut constater d'une façon très nette le dédoublement du maltose dans le liquide de culture de l'*Eurotiopsis*.

On a fait pousser la moisissure sur un liquide de culture contenant un mélange de maltose et de glucose en proportions à peu près égales, dans des conditions physiques un peu différentes des conditions ordinaires.

La culture a été faite à la température du laboratoire qui

Digitized by Google

était de 20 à 25° (pour éviter une fermentation alcoolique qui se serait produite à une température plus élevée), dans un matras plus petit que d'habitude, où l'épaisseur de la couche de liquide de culture était plus que doublée, et dans lequel on faisait arriver l'air en quantité plus ménagée que précédemment. Tandis que dans les conditions précédentes la plante mettait de quinze à vingt jours pour faire disparaître tout le sucre, dans ces nouvelles conditions, elle a mis environ deux fois plus de temps, et les prises successives faites dans le liquide ont donné les résultats suivants :

	ROTATION saccb.	RÉDUCTION glucose p. 100	MALTOSE p. 100	GLUCOSE p. 100
	—	—	—	—
		gr.	gr.	gr.
Liquide primitif....	+ 65	5,68	3,86	3,51
1er Essai.....	+ 48	5,00	2,46	3,50
2e id.....	+ 39	4,90	1,57	3,94
3e id.....	+ 12	2,27	0,10	2,21

Le maltose semble donc disparaître plus vite que le glucose, et la quantité de ce dernier sucre qui existe dans le liquide, à un moment donné, est supérieure à la quantité initiale introduite; cela ne peut se produire qu'à la condition que le maltose soit transformé en glucose.

Avec le maltose seul, dans les mêmes conditions physiques de culture, les résultats sont bien moins nets, la proportion maximum de glucose que j'ai trouvée dans le liquide a été de 0gr5 p. 100 seulement.

Cultivée dans les conditions ordinaires sur le mélange de maltose et de glucose, la plante fait disparaître les deux sucres parallèlement, ou bien, si la proportion de glucose est plus faible, il est d'abord consommé en entier et le maltose disparaît ensuite comme s'il avait été seul.

En somme, tous les résultats qui précèdent permettent de conclure à l'opinion généralement admise que le maltose n'est pas directement assimilable par un être vivant.

Digitized by Google

Sucre interverti. — Le sucre interverti est en général un aliment de prédilection pour les moisissures et nous avons déjà vu qu'il convient à l'*Eurotiopsis*. Cependant, les conditions physiques de la culture étant les mêmes que pour les aliments hydrocarbonés précédents, la végétation n'est jamais bien prospère. Malgré une aération énergique, le sucre disparaît alors beaucoup plus par fermentation que par combustion complète, comme le montre le tableau ci-dessous.

DATES	SUCRE RÉDUCTEUR p. 100	ALCOOL EN VOLUME p. 100	SUCRE FERMENTÉ p. 100	SUCRE BRULÉ p. 100
—	—	—	—	—
	gr.	cc.	gr.	gr.
22 Mai...	4,80	0,0	0,00	0,00
30 id....	2,78	0,8	1,28	0,74
4 Juin...	traces	2,0	3,20	1,60
16 id....	0,00	1,0	»	»

On voit que le sucre disparu par combustion complète n'est que le tiers du sucre total consommé. L'alcool disparaît à son tour, lorsque le sucre fait défaut. Le poids de récolte sèche obtenu dans cette expérience a été de 4 grammes, le rendement $\frac{p}{P}$ est donc égal à 10,4 p. 100. Nous sommes loin par conséquent du chiffre 35 p. 100 obtenu dans les cultures où le liquide était étalé sous une épaisseur de quelques millimètres. Rien n'est plus variable, en effet, que le rendement, qui dépend uniquement de la vigueur du développement; or, ce développement, avec l'aliment qui nous occupe, peut être influencé, toutes choses égales d'ailleurs, par plusieurs causes qui sont : la nature de la semence, l'épaisseur de la couche du liquide de culture et la température du milieu.

La semence est généralement formée d'un mélange de périthèces et de conidies qui peut être pris dans une culture plus ou moins récente. Suivant leur âge, les germes se laissent mouiller plus ou moins difficilement par le liquide de culture, de sorte qu'ils peuvent tomber complètement au fond de ce liquide ou rester en partie à la surface; la marche de la végé-

Digitized by Google

tation dépendra de ces conditions d'ensemencement. Avec une très faible épaisseur de liquide l'influence sera nulle, on le comprend facilement, et la végétation se trouvera dans les meilleures conditions pour son développement.

Pour une épaisseur de plusieurs centimètres et avec des germes complètement noyés, le mycélium s'étale au fond du vase, où il est obligé de vivre un certain temps avant d'atteindre la surface du liquide; aussi, ne tarde-t-il pas à faire fermenter le sucre lorsque l'oxygène dissous est utilisé et remplacé par de l'acide carbonique. On voit se produire alors de grosses bulles gazeuses, enchevêtrées dans les tubes mycéliens qu'elles finissent par entraîner avec elles à la surface. Aussitôt la végétation devient aérienne, mais n'est jamais bien vigoureuse; elle reste sous forme d'îlots ou d'une couronne fixée sur les parois du vase. La fermentation continue avec la combustion qui devient le phénomène accessoire. C'est le cas de l'expérience rapportée ci-dessus.

Lorsque, au contraire, le liquide de culture se trouve garni d'un nombre suffisant de germes flottants, la végétation devient immédiatement aérienne et s'étend rapidement sur toute la surface. Le sucre est alors consommé dans un temps plus court, mais, malgré une aération énergique, il y a toujours fermentation partielle. C'est ainsi qu'après avoir obtenu une culture dans ces conditions, on a trouvé à la fin, 1,4 p. 100 d'alcool, ce qui correspond environ à $2^{gr}2$ p. 100 de sucre fermenté, pendant qu'il y a eu $2^{gr}76$ p. 100 de sucre complètement brûlé. La combustion l'a donc emporté sur la fermentation, et le poids de récolte sèche a été de $5^{gr}6$, soit un rendement de 14,5 p. 100, plus élevé que le précédent.

A une température inférieure à 32°, l'*Eurotiopsis* a beaucoup moins de tendance à produire la fermentation, et l'on peut arriver à n'obtenir que de très petites quantités d'alcool dans une culture où les autres conditions physiques restent les mêmes.

Quelle que soit la nature de la semence employée, à la tem-

Digitized by Google

pérature ordinaire de l'été oscillant aux environs de 25°, le sucre peut disparaître complètement en six jours, depuis le commencement de la vie aérienne, sans que la quantité d'alcool produit dépasse 0,2 p. 100.

Le développement de la moisissure est très intense, la couche devient très épaisse pendant que se produit cette combustion énergique du sucre; le rendement est alors très voisin du maximum.

C'est dans ces nouvelles conditions, où le phénomène d'assimilation de l'aliment est simple, que nous allons chercher à voir de quelle manière est attaqué le mélange de glucose et de lévulose constituant le sucre interverti. Pour mieux suivre l'action, on a doublé la proportion ordinaire de sucre et l'on a obtenu les résultats suivants avec les prises successives faites dans le liquide :

DATES	ROTATION observée	SUCRE RÉDr p. 100	GLUCOSE p. 100	LÉVULOSE p. 100
	div. mc.	gr.	gr.	gr.
16 Juillet. Liquide primitif.	— 19,0	10,00	4,96	5,04
25 id. 1er Essai.....	— 16,0	7,15	3,36	3,78
26 id. 2e id.....	— 14,5	4,35	1,70	2,65
27 id. 3e id.....	— 13,5	2,60	0,65	1,95
28 id. 4e id.....	— 11,0	1,40	0,07	1,33

On voit que le glucose disparaît plus vite que le lévulose, mais cela n'a lieu, d'une manière générale, qu'à la condition qu'il n'y ait pas de fermentation. Dans le cas contraire, il peut ne pas y avoir de préférence bien nette, ou bien elle peut changer de signe comme nous le verrons plus loin. Le seul résultat à retenir pour le moment, c'est que l'*Eurotiopsis* est capable d'exercer une combustion élective du sucre interverti.

Glucose. — Les propriétés de la moisissure, vis-à-vis du glucose, ne diffèrent pas d'une façon très importante de celles qu'on a constatées pour le sucre interverti; il y a cependant une différence dans la tendance à produire la fermentation; elle est un peu plus faible pour le glucose que pour le sucre

Digitized by Google

interverti. Comme avec ce dernier on peut arriver à n'avoir que des traces d'alcool produit en abaissant la température du milieu.

Lévulose. — Le lévulose est une des matières hydrocarbonées qui conviennent le mieux à l'*Eurotiopsis*. Dans les conditions habituelles de la culture, on remarque une germination très rapide des spores, le mycélium est particulièrement vigoureux et atteint bientôt la surface du liquide sans le secours de l'entraînement par des bulles d'acide carbonique qui ne se produisent pas dans ce cas. La végétation devient alors remarquable; il se forme un thalle très épais ayant l'aspect d'une étoffe de peluche très blanche au début, couvrant toute la surface du liquide.

Pendant ce temps, le sucre disparaît par combustion complète et plus rapidement que le sucre interverti; malgré l'absence presque totale de fermentation, il n'y a que des traces d'alcool produit même dans le cas d'un manque relatif d'oxygène.

Le rendement est par suite bien supérieur à ceux obtenus avec le sucre interverti ou le glucose; il est en moyenne de 25 p. 100, toujours pour la température de 32°.

Si l'on compare l'action, sur la végétation de l'*Eurotiopsis*, du glucose et du lévulose pris isolément, il semble que lorsqu'ils sont mélangés dans le sucre interverti, la végétation de la moisissure doive bénéficier de l'influence du lévulose; il n'en est rien, comme on l'a vu, ce mélange hétérogène exerce sur le développement de la plante une action propre.

Saccharose. — Quand on stérilise le liquide Raulin par l'ébullition, on n'a plus alors du sucre cristallisable seul en solution, puisqu'il est interverti en partie par l'acide tartrique libre. Voyons cependant quelle sera l'action de l'*Eurotiopsis* surce milieu de culture.

Avec un liquide contenant 1^{gr}6 de sucre réducteur et 3^{gr}23 de sucre cristallisable p. 100^{cc}, la végétation s'est produite

Digitized by Google

tout d'abord dans des conditions normales; des îlots assez vigoureux se sont formés en surface avec tendance à la couvrir entièrement par rayonnement du mycélium. Pendant ce temps on a constaté les changements suivants dans la composition du liquide :

DATES	SUCRE RÉDUCTEUR p. 100	SUCRE CRISTALLISABLE p. 100	ALCOOL EN VOLUME p. 100
	gr.	gr.	cc.
6 Avril. Liquide primitif..	1,60	3,23	»
24 id. 1er Essai.....	0,20	1,90	0,5
1 Mai. 2e id.....	0,00	1,64	0,5
31 id. 3e id.....	0,00	0,95	traces

On voit que la quantité de sucre cristallisable qui disparaît dans un temps donné devient de plus en plus faible; la vie de la plante semble donc arrêtée, et, en effet, la végétation reste stationnaire; la surface du liquide n'est pas entièrement couverte et autour des îlots épais formés au début, il n'y a qu'un voile léger de moisissure.

Pour que la consommation du sucre ait diminué de plus en plus, il faut que la cause qui produisait l'interversion de ce sucre et le rendait assimilable par la plante ait elle-même diminué. Cette cause n'est autre que l'acidité du liquide de culture (1), car, on le verra plus loin, il n'y a pas d'action diastasique; d'autre part, on sait que l'acidité devient de plus en plus faible pendant que la moisissure vieillit dans le milieu où elle est née.

Le tableau montre encore que de l'alcool s'est produit au commencement de l'expérience, et qu'il a disparu à la fin, lorsque la quantité de sucre interverti par l'acide ne suffisait plus à la respiration de la plante.

Si, d'après ce qu'on vient de voir, l'acidité du liquide Raulin

(1) En effet, pour les mêmes conditions de durée et de température, on a constaté que dans un liquide témoin, conservé stérile, la quantité initiale de sucre interverti avait augmenté notablement.

Digitized by Google

était la seule cause de l'interversion lente du sucre, on serait conduit à penser que, l'acidité devenant nulle alors qu'il reste encore du sucre, ce corps devrait rester inattaqué par la moisissure.

Or, l'expérience montre qu'il y a encore, à ce moment, consommation lente du sucre et accroissement de la plante. Ainsi, avec un liquide Raulin renfermant la moitié seulement de la quantité normale d'acide tartrique, on a obtenu :

DATES	SUCRE RÉDUCTEUR p. 100	SUCRE CRISTALLISABLE p. 100	ACIDITÉ EN $C^4H^6O^6$ PAR LITRE
	gr.	gr.	gr.
22 Décembre. Liquide primitif.	0,6	4,4	1,1
9 Janvier. 1er Essai.....	0,1	3,9	0,5
19 id. 2e id.....	traces	3,3	traces
10 Février. 3e id.....	0	2,4	0
30 id. 4e id.....	0	1,8	0

En présence de ce résultat, on pourrait admettre que le sucre est utilisé en nature par le protoplasma des cellules, mais cela serait tout à fait contraire aux idées généralement admises. Cette explication est d'ailleurs inutile, car, grâce à l'acidité du liquide cellulaire, le sucre doit être interverti et ensuite assimilé. En effet, bien que le liquide de culture soit neutre ou même légèrement alcalin au tournesol, une infusion de la moisissure bien lavée est toujours acide; cette acidité paraît être due principalement à l'acide succinique pouvant résulter de l'assimilation du sucre.

Les expériences précédentes permettent de croire à une absence complète de production de sucrase par l'*Eurotiopsis*, mais ne démontrent pas ce fait d'une manière complète; les suivantes permettent de mieux l'affirmer.

Si dans de l'eau de levure neutre on introduit du saccharose, on a un liquide de culture qui peut être stérilisé et conservé longtemps à l'étuve sans que l'interversion du sucre soit sensible. Le développement du champignon semé dans ce liquide ne doit donc guère dépasser celui qu'il atteint dans l'eau de

Digitized by Google

levure seule, si le sucre n'est pas assimilé. C'est bien ainsi que cela se passe; au bout de plusieurs mois qu'a duré l'expérience, on n'a obtenu qu'un peu de mycélium immergé; le sucre est resté un corps inerte pour la plante qui n'a pu, comme dans l'expérience précédente, se procurer d'abord les moyens de l'intervertir en dehors d'une production de sucrase.

Au bout de cette période, assez longue pour rendre l'expérience concluante, on a ajouté au liquide une solution de sucrase d'*Aspergillus niger*, stérilisée à froid. Immédiatement après, la végétation a pris un développement normal et tout le sucre a disparu par combustion et fermentation, après interversion par la diastase étrangère.

On a fait une expérience analogue avec un liquide artificiel contenant par litre :

Sucre cristallisable.....	50 gr.
Nitrate d'ammoniaque.....	2
Phosphate de potasse.....	1
Sulfate de magnésie.....	0,1

On a ajouté quelques gouttes d'acide tartrique pour saturer l'alcalinité du phosphate de potasse. Au bout d'un mois d'ensemencement, il n'y avait que quelques touffes de mycélium nageant dans le liquide. A ce moment, on a ajouté une solution de sucrase; huit jours après, le 8 mai, la surface était entièrement couverte de moisissure; le 15 mai, il n'y avait plus que 2gr 87 p. 100 de sucre interverti, et le 22 mai, 1gr p. 100 seulement avec 1,4 p. 100 d'alcool.

Cette dernière expérience vient donc corroborer la précédente, mais il fallait tenir compte dans la composition du liquide de culture, d'un fait déjà signalé et qui aurait pu induire en erreur. Si on avait remplacé le nitrate d'ammoniaque par un autre sel ammoniacal, tel que le sulfate, le chlorhydrate ou le tartrate, qui sont décomposés pour fournir l'azote à la plante, l'acide mis en liberté aurait pu jouer

Digitized by Google

le rôle de sucrase. C'est ce qui ressort de l'expérience suivante :

Le liquide de culture était le même que ci-dessus sauf que le sulfate d'ammoniaque remplaçait le nitrate. Ce liquide, ensemencé le 28 janvier, n'avait donné le 5 mars qu'une couche légère de moisissure qui avait fait disparaître 0gr5 p. 100 de sucre; l'acidité, nulle au début, n'avait pas sensiblement varié. A ce moment, la moisissure fut submergée pour voir si les organes de reproduction qu'elle avait pu former germeraient à leur tour. Un développement assez rapide se produisit alors, qui permit ensuite d'obtenir les résultats suivants :

DATES	SUCRE RÉDUCTEUR p. 100	SUCRE CRISTALLISABLE p. 100	ACIDITÉ EN SO^4H^2 par litre
—	—	—	—
	gr.	gr.	gr.
15 Mars.....	3,00	1,00	1,00
24 id.....	2,75	0,22	1,70
31 id.....	1,10	0,00	1,90
7 Avril.....	0,60	0,00	1,96

Le sucre avait fermenté partiellement en donnant 1,5 p. 100 d'alcool. Il semblerait donc ici qu'il y ait eu intervention d'une action diastasique, mais, d'après ce que nous savons déjà, le fait s'explique d'une tout autre manière. Au début, la plante a vécu très péniblement et dans les conditions de la fin de l'expérience de la page 479; le sel ammoniacal n'ayant pas encore été attaqué sensiblement puisque l'acidité n'avait pas varié, l'interversion du sucre était très faible et suffisait à peine à la respiration. Mais après la submersion, la combustion étant arrêtée et l'interversion continuant légèrement dans l'intérieur des cellules, un nouveau développement a pu se produire avec mise en liberté d'acide sulfurique qui a fait progresser rapidement l'interversion du sucre dans le liquide de culture et par suite la végétation, l'un des phénomènes étant la conséquence de l'autre et réciproquement.

En remplaçant le sulfate d'ammoniaque par le tartrate, les

Digitized by Google

résultats sont du même genre, mais avec des différences dépendant de la nature du sel employé et de l'acide mis en liberté.

Au bout d'un mois d'ensemencement du liquide de culture et après un développement sous forme de mycélium immergé en surface, il y a formation de quelques protubérances aériennes qui grossissent rapidement et qui produisent par la suite les variations suivantes dans la composition du liquide :

DATES	SUCRE RÉDUCTEUR p. 100	SUCRE CRISTALLISABLE p. 100	ACIDITÉ EN $C^6H^6O^6$ par litre
—	—	—	—
	gr.	gr.	gr.
10 Avril. Liquide primitif..	traces	5,00	traces
15 Mai.....	id.	4,61	0,75
29 id.....	0,1	3,90	1,10
28 Juin.....	0,0	2,25	1,70

Il n'y avait que des traces d'alcool dans ce cas, l'interversion du sucre suffisant à peine à la combustion, car l'acide tartrique a un pouvoir hydratant beaucoup plus faible que l'acide sulfurique. Mais, par contre, la végétation a trouvé au début moins de difficultés pour se développer que dans les cas précécents, probablement parce que le tartrate d'ammoniaque est plus facilement décomposable que le sulfate par la moisissure.

En résumé, les expériences qui précèdent démontrent suffisamment que ce n'est pas à la faveur d'une action diastasique que le saccharose devient assimilable par l'*Eurotiopsis*, mais qu'il peut être consommé lentement, grâce à sa facile interversion par l'acidité du liquide de culture ou simplement par celle du liquide cellulaire du champignon; ce sucre n'est donc pas un aliment véritable pour la plante.

On peut d'ailleurs vérifier directement que ni le liquide de culture ni le liquide cellulaire ne peuvent exercer une action diastasique sur le sucre de canne, en procédant comme on l'a fait précédemment pour mettre en évidence une action de ce genre.

Lactose. — Le lactose est un aliment très résistant pour les champignons inférieurs; les levures que l'on a reconnues capa-

Digitized by Google

bles de le faire fermenter sont actuellement au nombre de trois seulement, qui l'attaquent avec plus ou moins d'énergie, et dont la plus active ne dépasse guère une production de 4 à 5 p. 100 d'alcool. J'en possède une quatrième qui est un peu plus vigoureuse que les trois autres, car elle peut aller au delà de cette dernière proportion. On ne connaît pas jusqu'à présent de moisissure qui utilise le lactose au moment de la germination des spores, mais M. Duclaux a montré que l'*Aspergillus niger* le consomme à l'état adulte.

Si on ensemence l'*Eurotiopsis* sur du liquide Raulin au lactose, il ne donne jamais qu'un développement très faible, les conditions physiques de la culture restant celles indiquées plus haut. La germination des organes de reproduction, conidies ou périthèces, se fait cependant avec assez de facilité; mais on n'obtient, au bout d'un mois, qu'un voile de mycélium, immergé à la surface du liquide avec quelques tubes aériens très rares. Si on submerge complètement ce voile par agitation du vase, il s'en forme un nouveau au bout d'un temps encore assez long, pendant lequel il y a cependant une légère combustion du sucre; j'en ai vu disparaître 5 grammes par litre dans l'intervalle de temps indiqué ci-dessus.

En s'en tenant à ce résultat, on serait presque en droit de considérer le lactose comme ne pouvant servir au développement de la jeune plante; mais les choses ne se passent pas du tout de la même manière, si on change un peu les conditions physiques et chimiques de la culture.

En employant un volume de liquide tel que l'épaisseur de la couche soit de quelques millimètres seulement, on constate que les germes se développent beaucoup plus facilement. Le voile mycélien qui se forme augmente graduellement d'épaisseur et finit par se dégager du liquide comme il se dégage du milieu gélatineux où il était d'abord immergé dans le cas de l'empois d'amidon.

La formation du thalle est donc analogue dans les deux cas; son aspect extérieur et son organisation interne sont aussi les

Digitized by Google

mêmes. Ces particularités du développement de la plante paraissent donc être en relation avec certaines difficultés de son existence, et nous verrons tout à l'heure que, en présence du lactose comme en présence de l'amidon, on peut rendre cette existence moins pénible en diminuant l'acidité du milieu.

Après avoir obtenu cette végétation assez vigoureuse avec une couche mince de liquide, on peut introduire sous le thalle un volume plus grand de liquide de culture, et l'on voit alors ce thalle augmenter d'épaisseur et émettre des tubes aériens nombreux qui donnent à la végétation son aspect ordinaire, pendant qu'il se produit une combustion énergique du lactose, si l'air arrive en quantité suffisante.

Les différences que nous venons de constater dans les allures de la végétation me paraissent pouvoir être expliquées, dans une certaine mesure, de la manière suivante :

En grande épaisseur, des conidies restent à peu près seules à la surface du liquide; les périthèces, plus lourds, tombent au fond, où ils germent. Mais le mycélium qui prend naissance est bientôt privé d'air et par suite paralysé, à cause du développement en surface du mycélium provenant des conidies. Celui-ci, quoique développé au large contact de l'air, végète péniblement et ne brûle qu'une petite quantité de sucre.

En mince épaisseur, le mycélium provenant de tous les germes a de l'air en abondance; celui qui est fourni par les périthèces prend le pas sur son concurrent de tout à l'heure, car, provenant de germes plus riches en matériaux de réserve, il est plus vigoureux et probablement plus apte à se développer abondamment en décomposant le sucre.

Cette manière de voir peut être contrôlée en introduisant dans un liquide en couche épaisse une semence portée préalablement à la température de 65°, qui tue, comme on sait, les conidies sans toucher aux périthèces. On voit alors le mycélium fourni par ces organes s'élever du fond vers la surface, où il vient former un thalle, comme dans le cas

Digitized by Google

d'une couche mince de liquide de culture, quoique un peu plus lentement.

Si on veut rendre beaucoup plus facile le développement de l'*Eurotiopsis* sur le liquide Raulin au lactose, on peut employer pour constituer ce liquide, au lieu d'eau pure, une infusion organique, telle que eau de levure, bouillon Liebig ou solution de peptone à 5 grammes par litre.

Avec une épaisseur de 2 centimètres de liquide, le voile mycélien qui se forme en surface se développe comme dans le cas d'une faible épaisseur; l'assimilation du sucre est toujours lente au début pendant que le thalle est à l'état de pellicule mince et chagrinée; mais elle augmente graduellement d'intensité pendant que la végétation devient de plus en plus vigoureuse. Il suffit donc d'une très petite quantité de matière organique, autre que le lactose, pour favoriser beaucoup cette assimilation; il arrive même qu'avec certains échantillons de lactose ordinaire, qui contiennent des quantités plus ou moins grandes de matières azotées et d'acide lactique, le développement de la plante se produit avec presque autant de facilité que dans les conditions précédentes, sans addition d'autres matières organiques. Il ne faudrait cependant pas attribuer à ces matières organiques un rôle plus important que celui qu'elles ont réellement, et croire par exemple qu'il consiste à fournir à la jeune plante des aliments plus faciles à utiliser que le lactose, et par suite à l'amener plus rapidement à un âge tel qu'elle puisse assimiler facilement ce sucre.

On peut, en effet, sans cette addition, obtenir un développement aussi rapide et une végétation plus prospère au début en réduisant simplement l'acidité du liquide de culture de $2^{gr}3$ à 1 gramme par litre. Même en couche épaisse, il se forme aussitôt un thalle d'aspect ordinaire, c'est-à-dire possédant des organes aériens développés qui indiquent une végétation active. Dans ces conditions, la culture arrive à son maximum, et le sucre a complètement disparu dans un mois environ, tandis que, dans les conditions précédentes, ce temps

Digitized by Google

était presque entièrement nécessaire pour que la plante commençât à développer ses organes aériens et produisît une combustion plus énergique du sucre.

Si on élève, au contraire, l'acidité du liquide de culture, ou si on remplace l'acide tartrique libre par l'acide sulfurique, à la dose de 0gr5 par litre seulement, le développement est insignifiant dans le premier cas, et les spores ne germent même pas dans le second.

On voit, par conséquent, que l'assimilation plus ou moins facile du lactose par l'*Eurotiopsis* est liée à l'acidité du milieu de culture; d'ailleurs, les changements dans les conditions physiques ou chimiques, que nous avons vus précédemment être favorables à une assimilation plus facile, avaient tous pour résultat principal de faire diminuer l'acidité naturelle du liquide dans un temps plus ou moins court.

Prenons d'abord le cas de la culture en mince épaisseur : on constate qu'au moment où la plante va exercer une action plus active sur le sucre, après une période assez longue de vie très pénible, l'acidité du liquide a baissé de plus d'un gramme par litre; on sait que l'on doit attribuer ce fait à des phénomènes de désassimilation de l'aliment azoté, qui prennent ici une importance très grande, vu la longueur du temps.

En couche épaisse, par contre, l'acidité n'a baissé que de quelques décigrammes dans le même temps, et cela se comprend, car la végétation était plus difficile, comme je l'ai démontré, et le volume du liquide quatre fois plus grand (800 centimètres cubes au lieu de 200). Comme le premier développement ne dépend que de la surface libre, qui est la même, il aurait fallu quatre fois plus de temps dans ce cas que dans le premier pour que l'acidité fût devenue la même, c'est-à-dire au minimum quatre mois, en supposant que la végétation eût pu atteindre la même intensité.

Dans le cas des matières organiques azotées ajoutées au lactose, l'acidité du liquide baisse plus rapidement, parce qu'il se produit une quantité d'ammoniaque plus grande dans le même temps.

Digitized by Google

L'influence de l'acidité du milieu se fait donc sentir d'une manière toute différente et absolument inverse dans l'assimilation, par la plante, du saccharose et du lactose, puisque, comme on l'a vu, une acidité élevée favorise la disparition du premier, alors qu'elle retarde la consommation du second. Cette différence s'explique par le rôle tout différent que joue l'acide dans le mécanisme de l'assimilation des deux sucres.

Tandis que le saccharose n'est rendu assimilable que grâce à la présence de l'acide, sans l'intervention d'une diastase, le lactose, au contraire, comme je le montrerai tout à l'heure, n'est assimilé qu'à la faveur d'une action diastasique, qui est très sensible aux variations de l'acidité.

Si, au cours de la combustion du lactose par l'*Eurotiopsis*, on suit la disparition du sucre à l'aide du polarimètre et de la liqueur de Fehling, on trouve, pour toutes les prises faites dans le liquide de culture, que le sucre restant est toujours du lactose pur; par conséquent, ce sucre paraît être consommé par l'*Eurotiopsis* comme par l'*Aspergillus niger* adulte, sans dédoublement préalable en glucose et galactose (1), au moins

(1) L'emploi du polarimètre et de la liqueur de Fehling est d'ailleurs un moyen assez insuffisant pour constater la présence du lactose interverti dans une solution de lactose, surtout pour des concentrations un peu faibles. M. Duclaux a déjà laissé entrevoir cette difficulté à propos de la combustion du lactose par l'*Aspergillus niger* sans en donner les raisons; je crois cependant qu'il n'est pas inutile de les indiquer ici.

Supposons que l'on ait une solution de lactose hydraté à 5 p. 100, sa rotation saccharimétrique sera de 24 div. en prenant comme pouvoir rotatoire du lactose cristallisé + 52°, et son pouvoir réducteur de la liqueur de Fehling correspondra à $\frac{5}{1.462} = 3^{gr}\,42$ p. 100 de glucose (*). Si ce lactose est interverti, le mélange de glucose et de galactose qui en résultera donnera, comparativement aux résultats précédents, les chiffres ci-après :

	Rotation.	Réduction °/₀.
	—	—
Lactose	+ 24	3gr42
Lactose interverti	+ 31	5 00

Dans ce cas, où l'on a un liquide témoin, les différences dans la rotation et la réduction peuvent donc servir à prouver l'interversion du lactose. Mais si on ne

(*) Voir *Contribution à l'étude des lactoses*, par M. Denigès. (Paris, 1892.)

Digitized by Google

dans le liquide de culture. Cependant, par analogie avec les autres saccharoses, on n'admet pas généralement qu'il soit directement assimilable, et récemment M. Fischer, à l'aide des moyens qu'il emploie d'habitude pour caractériser les sucres, paraît avoir réussi à montrer ce dédoublement par une levure de lactose.

On n'a pu toutefois, jusqu'à présent, constater, par les moyens ordinaires, la transformation du lactose par une diastase correspondante, la lactase, produite par des champignons microscopiques. Je vais essayer de montrer qu'on peut y parvenir avec l'*Eurotiopsis*, comme je l'ai déjà annoncé.

Après disparition complète du sucre dans une culture disposée comme il a été dit précédemment, on a soutiré par le siphon du vase de culture une partie du liquide, pour le faire passer dans un matras Pasteur stérilisé, dans lequel on a ajouté ensuite une solution concentrée et stérilisée de lactose

---

peut pas établir cette comparaison dans le cas des prises successives faites dans un liquide de culture, étant donné que la rotation augmente en même temps que la réduction, la preuve de l'interversion du lactose est beaucoup plus difficile à faire. Dans ce cas, il faut employer les équations suivantes :

$$4.8\,x + 6.2\,y = \mathrm{S.}$$
$$\frac{x}{1.462} + y \quad = \mathrm{R}$$

en appelant x le poids de lactose dans 100cc, y le poids de lactose interverti S la rotation sacch. et R la réduction en glucose. Les coefficients 4,8 et expriment la rotation sacch. de deux dissolutions contenant l'une 1 p. 100 lactose, et l'autre 1 p. 100 de lactose interverti. De ces équations, on tire :

$$x = 1{,}788\,\mathrm{S} - 11{,}086\,\mathrm{R}$$
$$y = \mathrm{R} - \frac{x}{1{,}462}$$

Il est facile de voir que le moindre écart dans la rotation et la réduction entraîne des différences considérables dans les résultats. Ainsi, pour une solution contenant 2 p. 100 de lactose et 2 p. 100 de lactose interverti, un écart de 1 d. s. en moins fait disparaître presque complètement le lactose, et un écart de 0,1 p. 100 dans la réduction conduit à une variation 10 fois plus forte dans la proportion de ce même sucre. Ces écarts, assez considérables pour une solution dans l'eau distillée, le sont beaucoup moins pour des liquides de culture, même après qu'ils ont été déféqués au sous-acétate de plomb.

Digitized by Google

pur, de façon à avoir environ 2gr de sucre pour 100cc du mélange. Puis on a introduit la moitié de ce mélange dans un autre matras Pasteur stérilisé, que l'on a porté à l'ébullition. Ces deux matras, le n° 1 non bouilli et le n° 2 bouilli, servant de témoin, maintenus à l'étuve à 50° pendant quarante-huit heures, sont restés stériles et ont donné les résultats suivants à l'analyse :

	ROTATION observée	RÉDUCTION glucose p. 100	LACTOSE CALC. d'après la réduction p. 100	ROTATION CALC. d'après le LACTOSE CALC.
	—	—	—	—
	d. s.	gr.	gr.	d. s.
Matras n° 1..	+ 12,5	1,95	2,85	+ 13,7
Id. n° 2..	+ 11,0	1,56	2,28	+ 10,9

Il est facile de voir que dans le premier matras le lactose a été dédoublé, tandis qu'il est resté intact dans le second. Si, d'après ces résultats, on calcule la composition du mélange des sucres contenus dans le liquide n° 1, on trouve 0gr73 de lactose et 1gr44 de lactose interverti pour 100cc. Ces chiffres ont été parfaitement vérifiés par l'expérience, de la manière suivante :

On a ensemencé avec *une levure de vin pure, d'espèce unique et ne faisant pas fermenter le lactose*, les deux matras contenant le reste des liquides analysés, stérilisés tous les deux préalablement; puis on les a portés à l'étuve à 30°.

Une fermentation assez active s'est développée aussitôt dans le matras n° 1; au bout de trois jours elle était terminée, le liquide s'était éclairci et contenait un dépôt abondant de levure.

Dans le matras n° 2, au contraire, la levure s'était à peine développée : il n'y en avait qu'un dépôt insignifiant. Ces deux liquides, analysés de nouveau, ont alors donné les chiffres suivants :

	ROTATION observée	RÉDUCTION glucose p. 100	LACTOSE calculé	ROTATION calculée	ALCOOL p. 100
	—	—	—	—	—
	d. s.	gr.	gr.	d. s.	cc
Matras n° 1..	+ 3,0	0,46	0,67	+ 3,2	0,7
Id. n° 2..	+ 11,0	1,56	2,28	+ 10,9	0,0

En comparant ces chiffres aux précédents, on voit que : 1° le lactose n'a pas été attaqué par la levure dans le matras n° 2;

Digitized by Google

2° le sucre restant dans le matras n° 1 est du lactose pur dont la proportion, 0gr67 p. 100, est peu différente de 0gr73 p.100 indiquée par le calcul; 3° la quantité de lactose interverti ayant subi la fermentation alcoolique est de 1,95 — 0,46 = 1gr49 p. 100, quantité voisine de 1gr44 p. 100 donnée par ce même calcul. Par conséquent, les résultats précédents, complétés par ces derniers, établissent sans aucun doute que le liquide de culture sur lequel a vécu l'*Eurotiopsis* aux dépens du lactose est capable d'exercer une action diastasique sur ce sucre. La même propriété appartient également au liquide cellulaire de la moisissure, comme l'indique l'expérience suivante.

La moisissure, triturée avec du sable, a été mise à digérer pendant quelques heures, à une douce température, dans de l'eau thymolisée; puis, après filtration, le liquide a été additionné de 2 p. 100 de lactose et divisé en deux parties, dont l'une a été portée à l'ébullition. Les deux liquides, maintenus à la température de 50° pendant quarante-huit heures, ont donné les chiffres ci-après :

	ROTATION observée	RÉDUCTION glucose p. 100	LACTOSE p. 100	LACTOSE INT. p. 100
	—	—	—	—
	d. a.	gr.	gr.	gr.
Liquide n° 1	+ 12,5	2,02	0,00	2,02
Id. n° 2	+ 10,0	1,42	2,07	0,00

Le lactose a donc été complètement dédoublé dans le liquide n° 1, tandis que cette action ne s'est pas produite dans le témoin.

Les liquides, évaporés rapidement à sec à 50° pour chasser le thymol, ont laissé un résidu qui a été repris par un volume d'eau égal au volume du liquide primitif. Ces nouveaux liquides ont été ensemencés avec la levure déjà employée, après avoir été stérilisés. Le sucre a disparu complètement dans le n° 1 en donnant 1 p. 100 d'alcool, tandis qu'il n'a pas été touché par la levure dans le n° 2.

Les résultats de cette expérience sont donc tout à fait analogues à ceux de la précédente; toutes les deux montrent que le

Digitized by Google

lactose doit être dédoublé sous l'influence d'une action diastasique avant d'être assimilé par la plante.

Maintenant que ce point est bien établi, nous allons rechercher quelle est l'influence de l'acidité sur cette action diastasique. Dans une série d'essais parallèles, faits avec le liquide de culture employé ci-dessus, on a fait agir le même volume de ce liquide sur des quantités égales de lactose, mais avec des doses d'acide tartrique variables. On a trouvé les résultats suivants après quarante-huit heures de séjour à l'étuve à 50°:

Acide tartrique par litre..	0gr00	0gr50	0gr75	1gr00	2gr00
Lactose dédoublé.....	traces	0 65	1 44	0 81	0 00

D'après ces chiffres, la réaction est favorisée par une certaine dose d'acide voisine de 0gr75, au-dessous et au-dessus de laquelle la transformation du lactose décroît très rapidement; c'est cette dose qui avait été employée dans les expériences précédentes.

On comprend maintenant ce que nous avons vu relativement à l'influence de l'acidité du liquide de culture sur le développement de l'*Eurotiopsis*. Quand l'accroissement de la moisissure était très faible, c'est que l'acidité était trop élevée, qu'elle paralysait presque complètement l'action diastasique de la plante, et rendait, par suite, l'assimilation du sucre très difficile.

Si j'ai autant insisté sur les conditions de nutrition de l'*Eurotiopsis* aux dépens du lactose, comme j'ai insisté plus haut sur les conditions de l'assimilation du saccharose, c'est pour montrer combien il faut être prudent avant de conclure qu'un sucre, qui n'est pas directement assimilable, est ou n'est pas un aliment pour une cellule vivante déterminée, et, par suite, que la cellule exerce ou n'exerce pas une action diastasique sur cet aliment.

Son action peut être faible et, par conséquent, très facilement influencée par les conditions physiques et chimiques du milieu de culture; il faut varier suffisamment ces conditions pour arriver à une conclusion certaine.

Digitized by Google

Lactose interverti. — Pour constituer un liquide de culture avec cette matière sucrée, on a interverti par l'acide sulfurique une solution de lactose suivant la méthode de M. Berthelot, et, après saturation de l'acide par le carbonate de chaux, on a ajouté les sels minéraux nutritifs.

Sur un tel liquide, l'*Eurotiopsis* pousse très bien; la végétation est aussi vigoureuse qu'avec les meilleurs sucres. Quant à l'action qu'il exerce sur le mélange de glucose et de galactose, l'analyse des prises successives faites dans le liquide de culture montre que la rotation et la réduction correspondent toujours très sensiblement à du lactose interverti; il n'y a donc pas de préférence bien nette pour l'un des sucres constituants et, par suite, pas de combustion élective. Avec ce mélange sucré, il n'y a pas non plus une tendance à la fermentation alcoolique aussi prononcée qu'avec le glucose seul ou le sucre interverti; si la plante a toujours une quantité d'air suffisante à sa pisposition, on ne trouve que des traces d'alcool dans le liquide de culture.

Galactose. — Employé seul, ce sucre paraît être un peu moins propre que le mélange précédent au développement en surface du mycélium provenant des conidies de l'*Eurotiopsis;* il se produit, au début, quelque chose d'analogue à ce que nous avons vu pour le lactose. Ce n'est qu'après une période de vie difficile assez longue que la jeune plante finit par triompher de la résistance de l'aliment et que la végétation devient très prospère. Si on ensemence des périthèces seuls, le mycélium s'élève, sans aucune difficulté, du fond du liquide vers la surface, où il forme rapidement un thalle très développé. Le galactose est considéré généralement comme étant directement assimilable; de fait, je n'ai pu constater sur lui une action diastasique quelconque de la part de l'*Eurotiopsis*.

Tréhalose. — L'*Eurotiopsis* se développe très bien sur le tréhalose, surtout si on diminue l'acidité ordinaire du milieu

Digitized by Google

nutritif. Vu sa rareté, je n'ai pu employer un volume suffisant de liquide de culture pour suivre en détail les transformations de cet aliment. J'ai cependant constaté une production de sucre réducteur pendant la vie de la moisissure, indice d'une propriété diastasigène. En effet, le liquide de culture et le liquide cellulaire étaient capables de provoquer, en dehors de la vie de la plante, le dédoublement du tréhalose en glucose, dans les conditions nécessaires pour manifester une action diastasique. Il y avait donc production de tréhalase, et le tréhalose a besoin d'être dédoublé avant d'être consommé par l'*Eurotiopsis*.

Glucosides. — Les glucosides étudiés ont été l'amygdaline, la coniférine et la salicine. L'*Eurotiopsis* pousse presque aussi bien avec les deux premiers qu'avec le glucose; le troisième paraît être beaucoup plus résistant pour la jeune plante, mais il est consommé facilement par la moisissure déjà développée.

La coniférine, qui est peu soluble à la température ordinaire, cristallise par refroidissement après la stérilisation du liquide de culture. Pendant le développement du champignon, elle est redissoute très rapidement et l'on constate une production assez abondante de glucose. Ce sucre est produit aussi, quoique en quantité moins importante, avec les deux autres glucosides.

Avec l'amygdaline, on perçoit très nettement l'odeur de l'essence d'amandes amères dans les gaz sortant du vase de culture; cette odeur disparaît complètement après l'épuisement du liquide de culture.

Par conséquent, les trois glucosides considérés sont très probablement dédoublés, pendant la vie de la plante, en donnant les produits ordinaires de ce dédoublement, c'est-à-dire pour l'amygdaline, le glucose, l'essence d'amandes amères et l'acide cyanhydrique; pour la coniférine, le glucose et l'alcool conifé-rylique; et pour la salicine, le glucose et la saligénine; produits qui paraissent être tous brûlés par la moisissure.

On réussit à montrer dans les trois cas que le dédoublement est le fait d'une action diastasique analogue à celle que produit

Digitized by Google

l'émulsine ou synaptase, diastase des amandes amères, découverte par Liebig et Wœlher.

Alcools. — C'est principalement dans son action sur ces matières hydrocarbonées que l'*Eurotiopsis* se distingue complètement des autres moisissures de sa famille. Les alcools sont en général des corps impropres à constituer de jeunes tissus, mais pour l'*Eurotiopsis,* il y a de nombreuses exceptions, comme nous allons le voir.

Alcool éthylique. — C'est l'alcool que nous avons vu se produire aux dépens des sucres pendant la vie de la moisissure; il sert ensuite à son entretien et à son accroissement; il peut aussi servir au développement des spores quand sa proportion n'est pas trop élevée.

En effet, si dans le milieu minéral du liquide Raulin on ajoute 4 à 5 p. 100 d'alcool, les spores introduites ne tardent pas à germer; au fond du vase, il se produit un mycélium immergé, tandis que les spores surnageantes donnent de petits îlots parfaitement circulaires qui s'élargissent lentement en rayonnant et tendent à se réunir. Si l'épaisseur de la couche liquide est un peu réduite, le mycélium immergé a le temps d'arriver à la surface avant qu'elle ne soit entièrement couverte; il donne alors une végétation qui garnit tous les vides laissés par les îlots formés par les conidies.

La couche abondante de moisissure qui se produit ainsi est toujours très irrégulière; au centre des îlots primitifs, l'épaisseur est souvent considérable et dépasse un centimètre; le thalle est aussi beaucoup plus dense qu'ailleurs; il porte des périthèces et des conidies très nombreuses, et il est plus ou moins coloré en rose.

Pendant ce temps, l'alcool disparaît sous forme de matière organique, d'eau et d'acide carbonique, sans aucun produit intermédiaire tel que l'acide acétique ou l'acide oxalique, et avec une rapidité comparable à celle des sucres, lorsque le

Digitized by Google

développement a franchi la période du début où la résistance de l'aliment est plus grande. Chose singulière, l'alcool paraît être brûlé beaucoup plus facilement lorsque la moisissure s'est développée dans ces dernières conditions, que lorsqu'elle a produit elle-même l'alcool avec le sucre interverti par exemple. Cela doit tenir probablement à une différence d'organisation.

Il est donc intéressant de voir l'alcool, qui est un aliment assez résistant pour toutes les cellules jeunes, être assimilé au moment de la germination de l'*Eurotiopsis;* c'est, je crois, le seul exemple que l'on connaisse, en dehors des ferments spéciaux de l'alcool, qui sont d'ailleurs à un degré bien inférieur de l'échelle des êtres vivants.

Dans le milieu de tout à l'heure, les spores d'*Aspergillus niger* germent moins bien que dans le même liquide sans alcool, d'après M. Duclaux, qui conclut à une gêne due à ce corps. Dans l'expérience suivante, on a comparé son action sur la germination des spores des deux champignons :

On a ensemencé deux séries de vases contenant du moût de bière alcoolisé à 1, 2, 4, 6, 8 et 10 p. 100, la première avec des spores d'*Aspergillus niger,* la seconde avec des spores d'*Eurotiopsis*. A 4 p. 100 d'alcool, l'*Aspergillus niger* pousse déjà très mal, tandis que l'*Eurotiopsis* n'est pas plus gêné qu'à 1 ou 2 p. 100. A 6 p. 100, l'*Aspergillus niger* ne germe plus, l'*Eurotiopsis* se développe encore lentement. A 8 p. 100, ce dernier germe faiblement. A 10 p. 100, la germination est nulle. Il y a donc pour les deux champignons une différence très sensible dans l'influence de l'alcool sur la germination dans un milieu également nutritif.

M. Duclaux a montré encore que si l'alcool est funeste à l'*Aspergillus niger* en voie de germination, la plante adulte en supporte 6 à 8 p. 100 et le brûle. Avec l'*Eurotiopsis* on peut aller jusqu'à 10 p. 100, et même, si on submerge la moisissure dans un liquide qui en contient 8 p. 100, elle continue à pousser en émettant des tubes aériens pendant que se produit la combustion de l'alcool.

Digitized by Google

Autres alcools monoatomiques. — Parmi les autres alcools monoatomiques, l'alcool méthylique bien pur permet seul un léger développement des spores, et disparaît très lentement. Les alcools butylique, propylique, amylique, ne donnent rien, même en petite proportion, mais n'ont pas d'action toxique sur les spores ensemencées, car, si on les transporte ensuite dans un liquide convenable, elles ne tardent pas à germer. Ces alcools sont tous brûlés en petite quantité par une moisissure déjà développée.

Glycérine. — La glycérine est pour l'*Eurotiopsis* un aliment un peu inférieur à l'alcool vinique; la végétation est moins rapide au début, surtout si les périthèces sont en petit nombre, et le thalle formé par la suite paraît moins vigoureux. La glycérine joue cependant un rôle très différent comme aliment pour l'*Eurotiopsis* et pour l'*Aspergillus niger* puisque, à dose élevée, elle tue cette dernière plante; à dose faible elle se comporte exactement comme le lactose(1). La proportion de glycérine ne paraît pas avoir d'influence sur le développement de l'*Eurotiopsis* au moins jusqu'à 5 p. 100, et la combustion ne s'accompagne d'aucun corps intermédiaire.

Mannite. — La mannite est tout à fait comparable aux sucres directement assimilables pour la rapidité du développement du jeune champignon; l'intensité de la végétation devient pareille à celle qu'il acquiert avec le lévulose. On obtient une couche épaisse de moisissure, d'aspect moelleux et de couleur rosée.

La mannite paraît directement assimilable pour l'*Eurotiopsis* absolument comme pour l'*Aspergillus niger* ou le *Penicillium glaucum* à l'état adulte; le pouvoir rotatoire du liquide de culture ne change pas et on n'y trouve que de la mannite pendant toute la durée de la combustion(2). Avec l'*Eurotiopsis*, il ne se produit

(1) M. Duclaux, *Nutrition intracellulaire*.
(2) M. Duclaux, *loc. cit.*

Digitized by Google

pas d'acide oxalique, tandis qu'il apparaît avec l'*Aspergillus niger*, comme formation intermédiaire.

Autres alcools polyatomiques. — Les essais qui ont été faits sur les autres alcools polyatomiques n'ont porté que sur de petites quantités de matière, vu la rareté de ces produits.

Le glycol paraît tenir le milieu entre l'alcool ordinaire et la glycérine; l'érithryte se place plus près de la glycérine, tandis que la dulcite et l'isodulcite sont totalement impropres au développement du champignon.

Acides organiques. — L'acide tartrique, on l'a déjà vu, n'est pas attaqué par l'*Eurotiopsis;* quand on ensemence les spores de cette moisissure dans le liquide Raulin sans sucre, elles germent à la faveur des réserves qu'elles contiennent, mais il n'y a pas d'accroissement possible pour la petite touffe de mycélium. Une moisissure déjà développée ne consomme pas davantage cet acide; au bout d'un temps très long, une petite quantité est saturée par le peu d'ammoniaque produite, mais il n'y a pas en réalité de combustion.

Avec l'acide citrique, on obtient le même résultat.

L'acide oxalique est brûlé par la plante adulte seulement, toujours avec saturation partielle, et cette partie paraît échapper à la combustion au moins pendant longtemps.

Parmi les autres acides courants de la série grasse, il n'y a que les acides lactique, succinique et malique qui permettent le développement des germes de l'*Eurotiopsis,* encore le dernier est-il bien inférieur aux deux autres; en ce sens, il se rapproche beaucoup de l'acide tartrique.

A la proportion de 5 p. 100, l'acide lactique ou l'acide succinique permettent une végétation suffisamment rapide pour que, en dix ou douze jours, la surface du liquide soit couverte d'une couche vigoureuse de moisissure formée par îlots au début, comme pour l'alcool. A partir de ce moment, le reste de l'acide disparaît très rapidement.

Digitized by Google

En employant de l'acide lactique de fermentation, par conséquent inactif par compensation, on pouvait espérer que l'action de la moisissure serait inégale sur les acides droit et gauche.

Dans une expérience où l'on a arrêté cette action alors que les quatre cinquièmes de l'acide avaient été brûlés, on a reconnu que celui qui restait était encore inactif sur la lumière polarisée (1).

L'acide malique ne peut être employé à une dose aussi élevée que les deux précédents; lorsque la proportion atteint 2 p. 100 dans un liquide qui a plusieurs centimètres d'épaisseur, le mycélium, produit par les germes tombés tout au fond du vase, a toutes les peines du monde pour arriver jusqu'à la surface du liquide. Avec 1,5 p. 100 d'acide et une épaisseur de 1 centimètre environ, il s'était formé, au bout de plusieurs mois, beaucoup de mycélium immergé qui avait fourni, à la surface, quelques îlots aériens de peu d'étendue, mais le développement n'avait pu dépasser cette limite. A cet état de mycélium immergé à la surface du liquide, la plante respire cependant, et l'acide finit par être brûlé complètement. On voit que la moisissure éprouve des difficultés de plus en plus grandes pour détruire la molécule d'acide à mesure que celle-ci se complique.

Parmi les principaux acides gras volatils, il n'y en a aucun qui permette la germination des spores de l'*Eurotiopsis*, mais ils peuvent être brûlés cependant par un mycélium déjà développé, à condition que la proportion n'en soit pas trop élevée.

On ne doit pas dépasser 1 p. 100 pour l'acide formique, 2 p. 100 pour les acides acétique et propionique, 0,8 p. 100 pour l'acide butyrique et 0,5 p. 100 pour l'acide valérianique. A ces doses même, ils exercent une action marquée sur la plante. Les tubes aériens s'affaissent, la moisissure est flétrie et paraît morte. Mais bientôt une végétation nouvelle apparaît sur ce thalle flétri, ordinairement sous forme de houppes

(1) Avant de faire cette observation polarimétrique, on a eu soin de purifier l'acide lactique par le procédé qui consiste à le transformer en lactate de zinc.

Digitized by Google

blanches formant des îlots bien circonscrits qui s'agrandissent et paraissent vivre aux dépens de l'ancienne végétation. C'est alors seulement que l'acide est brûlé.

Avec la méthode de M. Duclaux pour la détermination et le dosage des acides volatils, on peut savoir, dans le cas d'un mélange de deux acides, quel est celui qui est brûlé le premier.

On a fait des mélanges à des doses supportables : 1° d'acide formique et d'acide acétique, 2° d'acide acétique et d'acide propionique, 3° d'acide propionique et d'acide butyrique, 4° d'acide butyrique et d'acide valérianique, et on les a mis en contact avec la moisissure jusqu'à ce que l'acidité fût réduite au tiers ou au quart.

Les acides étaient mélangés au début dans le rapport des poids équivalents ; après l'action de la moisissure, ce rapport, qui était primitivement de $\frac{1}{1}$ pour chaque mélange, a présenté les valeurs suivantes, en comparant chaque acide à son homologue inférieur :

Pour le mélange n° 1, il était de $\frac{4^{éq.}}{3,34^{éq.}}$; pour le mélange n° 2, de $\frac{1,5^{éq.}}{1^{éq.}}$, et pour les mélanges n° 3 et n° 4, il était voisin de l'infini.

Par conséquent, la résistance des acides volatils à la combustion s'élève en même temps que leur poids moléculaire, absolument comme celle des acides fixes.

Gomme arabique. — Semé sur un liquide qui ne contient que de la gomme arabique comme aliment hydrocarboné, l'*Eurotiopsis* n'y donne qu'un très faible développement qui s'arrête bien vite. Mais en prenant une couche de moisissure adulte et faisant agir une solution de gomme à 10 p. 100, on a vu la rotation tomber de —17 à —3 au bout d'un mois environ ; on a constaté en même temps la formation d'une petite quantité de sucre réducteur, toujours inférieure à 0,1 p. 100. Pendant cette combustion, la moisissure augmente de poids : la gomme

Digitized by Google

peut donc servir à former des tissus en même temps qu'elle entretient la respiration de la plante.

Inuline. — L'inuline doit être exclue complètement de l'alimentation de l'*Eurotiopsis*, parce qu'elle n'est pas directement assimilable et que, dans aucune condition ni à aucun moment de sa vie, la moisissure ne peut exercer une action diastasique capable de transformer l'hydrate de carbone en lévulose.

Matières grasses. — Quand on met dans un vase de culture le liquide contenant les éléments minéraux nutritifs, puis une couche pas trop épaisse d'huile ou de beurre filtré, le tout stérilisé par ébullition de l'eau, on obtient, dans ce milieu, la germination des spores de l'*Eurotiopsis* et leur développement complet. Le mycélium s'étend dans la matière grasse pendant que la végétation aérienne prend une vigueur assez grande. Il y a production abondante d'acide carbonique, résultat évident d'une action énergique sur le corps gras, action qui se traduit encore par un changement notable dans son état physique. Le beurre, de liquide qu'il était, à la température de l'étuve, devient solide, et prend la consistance de la cire à la température ordinaire.

Avec l'huile, ces changements sont moins accentués dans les mêmes conditions de culture; mais si on l'introduit, mélangée avec de l'eau, sous un thalle vigoureux, on constate pour elle une modification aussi importante que pour le beurre. Sur les parois du vase, mouillées par l'huile, et en certains endroits où la surface de cette huile est libre, on voit apparaître une végétation nouvelle. En même temps, la fluidité du corps gras diminue de plus en plus, sa masse entière devient granuleuse, et finit par pouvoir se figer complètement à la température ordinaire en prenant l'aspect et la consistance du beurre figé après fusion.

Si on fait le dosage des acides gras fixes dans l'huile et dans le beurre, avant et après l'action de la moisissure, on trouve

Digitized by Google

dans chaque cas des nombres très différents, comme le montre le tableau ci-dessous :

	ACIDES GRAS FIXES	
	AVANT	APRÈS
	%	%
Beurre.....	89,50	96,50
Huile.....	87,90	96,25

La proportion d'acides gras ayant augmenté après l'action de la moisissure, tout porte à croire qu'il y a eu saponification plus ou moins complète des corps gras avec combustion de la glycérine et probablement des acides volatils.

On trouve d'ailleurs dans l'eau sous-jacente de petites quantités de glycérine ayant échappé à cette combustion.

IV. — Rendement comparatif des récoltes fournies par quelques aliments hydrocarbonés.

Maintenant que nous connaissons quels sont les aliments hydrocarbonés utilisés par l'*Eurotiopsis* pour son développement, nous pouvons déterminer leur influence sur le rendement des récoltes.

En faisant des cultures avec les plus importants d'entre eux, dans les conditions chimiques reconnues les meilleures, et dans les conditions physiques indiquées pour l'étude de l'alimentation azotée — sauf pour la température, qui sera un peu plus élevée, de 30 à 32°, afin de favoriser les actions diastasiques s'il y a lieu — on obtient le tableau suivant qui indique : 1° la durée de la culture ; 2° le poids des récoltes séchées à 100° ; 3° le rendement de ces récoltes pour 100 grammes de l'aliment consommé.

La semence était constituée par des périthèces seulement, et

Digitized by Google

le moment de la récolte était celui où il ne restait plus que des traces de l'aliment hydrocarboné dans le liquide de culture.

ALIMENTS HYDROCARBONÉS	DURÉE DE LA CULTURE en jours	POIDS DES RÉCOLTES	RENDEMENT $\frac{p}{P}$ p. 100
		gr	
Amidon	20	2,50	25,0
Dextrine..... ..	20	2,00	20,0
Maltose	9	3,00	30,0
Sucre interverti	6	2,90	29,0
Glucose	6	2,90	29,0
Lévulose.....	6	3,00	30,0
Lactose.....	15	3,25	32,5
Lactose interverti....	7	2,90	29,0
Galactose.....	8	2,85	28,5
Mannite	6	2,90	29,0
Alcool.....	12	4,40	44,0
Glycérine.....	20	3,10	31,0
Acide lactique.....	12	2,60	26,0
Acide succinique....	12	2,50	25,0

La première colonne du tableau montre que la plante met des temps très variables pour consommer un même poids des divers aliments considérés. Ceux qui disparaissent le plus rapidement sont les sucres directement assimilables; viennent ensuite ceux qui ont besoin d'être dédoublés avant d'être consommés, et divers autres aliments d'une résistance à peu près égale. Cette résistance paraît particulièrement importante pour l'amidon, la dextrine et la glycérine, pour lesquels la durée de la combustion a été la plus longue. Cela peut s'expliquer pour les deux premiers, par ce fait que leur constitution moléculaire est loin d'être homogène : on sait qu'il y a amidon et amidon comme il y a dextrine et dextrine. Les parties les moins résistantes à l'action diastasique de la plante sont brûlées les premières, tandis que les plus réfractaires ne le sont qu'en dernier lieu. Alors qu'il n'existe plus, depuis longtemps, de sucre réducteur dans le liquide de culture, on y trouve encore

Digitized by Google

une certaine quantité de l'aliment non transformé, qui ne disparaît que très lentement.

Pour la glycérine, la molécule, quoique directement assimilable et homogène, présente, à l'oxydation par la plante adulte, une résistance spécifique qui se traduit d'abord, comme on sait, par une gêne du premier développement.

On voit aussi que les poids des récoltes, et par suite les valeurs du rendement, sont en relation avec la nature de l'aliment. Pour les sucres directement assimilables, les nombres sont assez constants, mais notablement inférieurs à ceux que l'on obtient à une température plus basse. Nous avons vu, en effet, qu'à la température maximum de 28° avec le sucre interverti, le poids de la récolte était de 3^{gr}5 au lieu 2^{gr}9 dans le cas présent. On ne peut attribuer cette différence qu'à une respiration plus active de la moisissure à la température de 32°; car il ne se produit pas, dans les conditions indiquées, la fermentation alcoolique qui, dans d'autres conditions, fait diminuer considérablement le rapport $\frac{p}{P}$.

C'est l'alcool qui a fourni le poids maximum de récolte, et par suite le rendement maximum, très supérieur au chiffre 35 0/0, le plus élevé qu'on ait obtenu avec le sucre interverti, et à plus forte raison au rendement de 30,5 0/0, obtenu par M. Raulin avec l'*Aspergillus niger*.

Pour cette dernière plante cependant, le rapport $\frac{p}{P}$ peut être considérablement relevé si la culture est faite dans des conditions physiques voisines de celles qui ont été employées pour l'*Eurotiopsis;* c'est-à-dire avec 200 centimètres cubes de liquide Raulin contenant 9^{gr}5 de sucre candi correspondant à 10 grammes de sucre interverti, étalé en couche mince sur le fond d'un grand matras Duclaux, dont l'ouverture est complètement libre à l'accès de l'air; la température de l'étuve étant voisine de l'optimum 34°. Si on fait la récolte peu de temps après la disparition du sucre dans le liquide de culture, au bout de trois jours environ, et au moment où la plante

Digitized by Google

commence à fructifier, on trouve un poids de plante sèche égal à $4^{gr}6$; d'où un rendement de 46,0 p. 100, presque identique, par conséquent, à celui qu'on a obtenu avec l'*Eurotiopsis* nourri au moyen de l'alcool.

Naturellement, ce rendement diminue si on fait la récolte plus tard, lorsque la plante a fructifié plus abondamment en utilisant ses réserves; on l'a vu s'abaisser à 40 p. 100 au bout de quatre jours, et à 27,6 p. 100 au bout de cinq jours.

Pour l'*Eurotiopsis* on retrouve les mêmes faits; ainsi, dans le cas de l'alcool, le rendement est descendu à 33 p. 100 pour une culture parallèle à celle du tableau, mais où la récolte a été faite une semaine plus tard; et pour une culture sur sucre interverti, parallèle également à celle du tableau, il a été de 18 p. 100 seulement en prolongeant de quatre jours le moment de la récolte.

C'est à cette consommation des réserves, ou plutôt aux divers phénomènes de désassimilation qui se produisent sous l'influence de l'inanition, qu'il faut attribuer la faiblesse du rendement pour l'amidon et la dextrine. D'après ce que nous avons dit plus haut, la plante ne trouvant plus, à un moment donné, que des aliments très médiocres, a attaqué d'autant plus ses réserves que les aliments convenables ont fait plus vite défaut.

Avec les sucres indirectement assimilables, le maltose et le lactose, leur résistance propre à l'assimilation paraît avoir contribué à une augmentation du poids de récolte par rapport aux sucres directement assimilables.

On peut remarquer encore que les acides organiques donnent un rendement peu élevé, ce qui ne peut s'expliquer par les considérations précédentes, mais probablement par les suivantes.

Si on laisse de côté l'acide lactique, parce que celui qui a été employé n'était peut-être pas très pur, et si on prend trois types d'aliments qui ont donné des résultats bien tranchés, le glucose, l'alcool et l'acide succinique, il est facile de

Digitized by Google

calculer la quantité d'oxygène nécessaire pour brûler complètement un poids déterminé de chacun d'eux, 10 grammes par exemple. On trouve $10^{gr}6$ pour le glucose, 20 grammes pour l'alcool et $9^{gr}5$ pour l'acide succinique; et, si on compare ces chiffres à ceux des poids de récoltes fournies par ces mêmes aliments, savoir : $2^{gr}9$ pour le glucose, $4^{gr}4$ pour l'alcool et $2^{gr}5$ pour l'acide succinique, la relation est évidente. Le poids de plante est d'autant plus élevé qu'il faut plus d'oxygène pour brûler entièrement un poids égal des types d'aliments de constitution moléculaire homogène.

A cette conclusion, on peut ajouter une remarque, c'est que l'*Eurotiopsis* est un agent de combustion moins énergique que l'*Aspergillus niger* par exemple, puisqu'il consomme les aliments hydrocarbonés qu'on lui présente, ainsi que ses réserves, avec une rapidité bien moindre.

V. — Fonction diastasigène de la plante.

I

Nous avons constaté, en étudiant l'alimentation hydrocarbonée de l'*Eurotiopsis*, que cette moisissure peut se développer aux dépens de l'amidon, de la dextrine, du maltose, du tréhalose et de certains glucosides, en exerçant sur ces corps les actions diastasiques nécessaires pour les rendre assimilables. En d'autres termes, et pour employer le langage courant, on peut dire que l'*Eurotiopsis* produit de l'amylase, de la maltase, de la lactase, de la tréhalase et de l'émulsine.

Il était intéressant de rechercher, pour tous les aliment avec lesquels on peut obtenir un développement important de la plante, quelles sont les diastases élaborées. Cette recherche a montré que, dans tous les cas, à la fin du développement, le liquide de culture et les cellules de la moisissure paraissent contenir ces diverses diastases, avec une restriction cependant pour la lactase, que l'on ne peut pas toujours mettre en évidence d'une façon très nette dans tous les milieux; ce sont

Digitized by Google

d'ailleurs ceux qui se montrent peu actifs pour exercer les autres actions diastasiques.

En présence de ce fait, une autre question se posait alors naturellement : quelle est l'influence de l'aliment sur la quantité des diverses diastases produites par la plante; autrement dit, quelle est, pour les diverses substances qui peuvent subir une action diastasique, de la part de l'*Eurotiopsis*, la quantité de matière transformée, toutes choses égales d'ailleurs, par la culture obtenue avec chaque aliment considéré?

Cette question est très vaste, si on admet que chaque diastase est une substance chimique possédant une individualité propre; aussi, sans abandonner encore complètement cette hypothèse, pour ne pas être entraîné trop loin, on considérera seulement l'action diastasique produite par l'amylase, parce qu'elle est la plus apte à mettre en relief les faits qui vont suivre.

Pour apprécier en valeur absolue des quantités d'amylase, il faudrait commencer par rechercher un procédé de dosage rigoureux de son action. Celui que j'ai employé, bien qu'il ne comporte pas la précision du procédé indiqué par M. Fernbach pour la sucrase, m'a cependant donné ici des résultats suffisants.

Les meilleures conditions d'acidité et de température du milieu, ainsi que les conditions de durée, étant connues à l'avance, et déterminées comme on le verra plus loin, on a opéré de la manière suivante pour doser l'amylase dans un liquide de culture :

A 1^{gr}5 d'amidon de blé à l'état d'empois, on ajoutait un volume déterminé de liquide diastasifère, naturellement acide par l'acide tartrique, puis on complétait le volume à 100 centimètres cubes après avoir diminué ou augmenté la quantité d'acide tartrique libre, de façon à l'amener à un maximum de 0^{gr}5 p. 1000, et après avoir ajouté un peu de thymol. Ce mélange, introduit dans un matras de 200 centimètres cubes fermé par un bouchon, était porté à l'étuve à 50°, où il séjournait pen-

Digitized by Google

dant quarante-huit heures. Le glucose produit était ensuite dosé avec la liqueur de Fehling.

Pour doser l'amylase dans le liquide cellulaire, on triturait avec du sable un poids déterminé de moisissure dans un mortier de verre dépoli à l'intérieur, de façon à avoir une pâte très homogène et très fine, qui était délayée avec de l'eau et mélangée avec la quantité d'empois indiquée ci-dessus. On ajoutait $0^{gr}05$ d'acide tartrique et du thymol, et on complétait à 100 centimètres cubes; ce mélange était ensuite traité comme le précédent.

Disons tout de suite que des mélanges témoins, où le liquide diastasifère avait été porté à l'ébullition avant d'être mélangé à l'empois, n'ont toujours donné aucune réduction de la liqueur de Fehling, après avoir séjourné le même temps à l'étuve à 50°.

Ces opérations ont été répétées avec toutes les cultures qui ont servi à constituer le tableau de la page 62. Les volumes de liquide et les poids de plante employés étaient tels que la quantité d'amidon transformé en quarante-huit heures fût environ les deux tiers de la quantité mise en expérience.

Les résultats des dosages sont indiqués dans le tableau suivant, qui donne :

1° La quantité de glucose mesurant la quantité d'amylase contenue dans les 200 centimètres cubes de liquide de culture;

2° La quantité de glucose mesurant la quantité d'amylase contenue dans le poids total des cellules vivantes;

3° La somme de ces deux quantités.

Digitized by Google

ALIMENTS DE LA PLANTE	GLUCOSE PRODUIT PAR		GLUCOSE PRODUIT PAR
	LE LIQUIDE DE CULTURE	LE LIQUIDE CELLULAIRE	LA CULTURE ENTIÈRE
	gr.	gr.	gr.
Amidon.....	8,0	3,5	11,5
Dextrine.....	12,0	3,2	15,2
Maltose.....	5,6	4,0	9,6
Sucre interverti....	3,1	4,0	7,1
Glucose.....	3,2	3,7	6,9
Lévulose.....	3,1	4,0	7,1
Lactose.....	4,0	3,6	7,6
Galactose.....	3,2	3,7	6,9
Lactose interverti..	3,3	4,0	7,3
Mannite.....	3,2	4,8	8,0
Alcool.....	4,0	8,9	12,9
Glycérine.....	16,0	4,0	20,0
Acide lactique.....	1,6	4,0	5,6
Acide succinique...	1,5	4,0	5,5

On voit : 1° que les quantités d'amylase contenues dans les cellules de la plante varient beaucoup moins que celles qui sont diffusées dans le liquide de culture; 2° que les quantités totales, assez constantes pour les sucres directement assimilables, sont en général plus élevées pour les autres aliments, excepté pour les acides organiques.

Par conséquent, la nature de l'aliment a une influence sur les quantités d'amylase produites par la moisissure lorsqu'elle a consommé un poids donné de cet aliment; mais il est difficile de reconnaître à cette influence un caractère simple, car il faut tenir compte d'un fait que nous allons essayer de mettre en lumière.

En recherchant par la même méthode que ci-dessus les quantités d'amylase produites dans des cultures parallèles sur le même aliment, à des époques successives de la vie de la plante, on trouve les résultats suivants avec la mannite, qui se prête très bien à cette expérience, parce qu'elle ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Digitized by Google

AGE DE LA CULTURE	POIDS DE PLANTE SÈCHE	GLUCOSE PRODUIT PAR LE LIQUIDE	GLUCOSE PRODUIT PAR LES CELLULES	GLUCOSE TOTAL
	gr.	gr.	gr.	gr.
5 jours	1,9	0,00	3,20	3,20
7 id.	2,9	3,20	4,80	8,00
12 id.	1,9	6,65	4,20	10,85
40 id.	1,8	5,60	2,66	8,26

La quantité d'amylase diffusée dans le liquide de culture, nulle jusqu'au moment où la plante a atteint au moins les deux tiers de son développement, augmente rapidement à partir d'une certaine époque, voisine du moment où l'on obtient le maximum du poids des cellules; elle atteint ensuite elle-même un maximum, puis diminue lentement. Tant que le liquide de culture reste suffisamment acide, en effet, ses propriétés diastasiques s'affaiblissent avec moins de rapidité qu'elles n'ont augmenté; dans le liquide devenu alcalin, au contraire, elles baissent très rapidement. Peut-être cette différence est-elle due à l'oxydation, plus importante dans ce dernier cas que dans l'autre.

La quantité d'amylase contenue dans le liquide cellulaire varie moins que dans le liquide de culture, et la variation suit une marche analogue.

En somme, la production totale d'amylase augmente à mesure que l'aliment hydrocarboné diminue, pour atteindre un maximum, non pas au moment où cet aliment hydrocarboné vient d'être épuisé, mais bien quelque temps après. Ce maximum ne correspond donc pas au maximum du poids des cellules, d'après ce que nous venons de voir et ce que montre encore la dernière colonne du tableau; il est plutôt en relation avec les phénomènes physiologiques de désassimilation qui entraînent la disparition des réserves de la plante sous l'influence de l'inanition. C'est sous cette influence encore, que l'on observe le passage dans le liquide de culture d'une

Digitized by Google

plus grande quantité de produits de désassimilation, auxquels paraissent intimement liées les propriétés diastasiques de ce liquide.

Ces variations dans la fonction diastasigène de la plante ne sont pas particulières à l'amylase; c'est un fait général pour toutes les diastases que peut produire la moisissure, quelle que soit la nature de l'aliment consommé.

On a déjà vu, à propos de la nutrition au moyen du maltose, et les résultats ci-dessus le montrent encore, que la marche de la diffusion diastasique chez l'*Eurotiopsis* est analogue à celle qui a été indiquée par M. Fernbach chez l'*Aspergillus niger;* mais on peut remarquer que cette analogie cesse, quant à la période de la vie de la plante où le maximum de la production diastasique est atteint. La différence peut tenir à ce que la fonction diastasigène n'est pas la même pour les deux champignons, et aussi à ce que l'*Aspergillus niger* étant un producteur de diastases beaucoup plus important que l'*Eurotiopsis,* il est plus difficile avec le premier qu'avec le second de mettre en relief de petites différences, comme celles que nous venons de constater.

Si nous revenons maintenant à l'influence de l'aliment sur la production d'amylase, nous voyons que cette influence est loin d'être simple. Pour des poids égaux des divers aliments consommés, la quantité totale d'amylase produite dépend de deux facteurs au moins, le poids de la plante et l'état physiologique de son développement, le premier de ces deux facteurs étant lui-même fonction du second.

Par conséquent, pour avoir des chiffres absolument comparables entre eux, il faudrait doser l'amylase au moment où ces deux facteurs deviennent invariables, et rapporter les résultats à un poids de plante qui serait de 1 gramme à l'état sec.

Mais ce moment, variable d'ailleurs avec la nature de l'aliment, est difficile à connaître; il ne pourrait avoir lieu qu'assez longtemps après l'épuisement complet de cet aliment, et alors il faudrait tenir compte d'un troisième facteur, la

Digitized by Google

destruction de l'amylase, variable sous des influences encore peu connues.

Si l'on pouvait cependant réussir à obtenir des chiffres bien comparables, peut-être verrait-on la quantité d'amylase produite par un gramme de plante sèche être la même pour tous les aliments. C'est un point qui demande de nouvelles recherches.

Quoi qu'il en soit, on peut toujours, dans une certaine mesure, rattacher ce qui précède à l'idée générale émise la première fois par M. Duclaux, que la production des diastases chez les moisissures est une résultante des conditions physiologiques et du mode d'alimentation.

II

Étudions maintenant l'influence de l'alimentation azotée sur la production d'amylase par l'*Eurotiopsis*. Pour cela, nous utiliserons les cultures qui ont servi à constituer le tableau de la page 461 relatif à la recherche des meilleures sources azotées pour la plante. La méthode suivie a été la même que ci-dessus, et l'on a eu soin, dans les cas où il y avait des acides minéraux mis en liberté dans le liquide de culture, de saturer complètement l'acidité pour la ramener ensuite au titre convenable avec de l'acide tartrique, de façon à n'avoir que cet acide libre dans le dosage. Le tableau suivant donne les résultats obtenus, mais seulement pour les matières azotées qui ont présenté des différences importantes avec le témoin, les écarts observés avec les autres substances étant insignifiants.

ALIMENTS AZOTÉS	GLUCOSE PRODUIT PAR		GLUCOSE PRODUIT PAR LA CULTURE ENTIÈRE
	LE LIQUIDE	LES CELLULES	
	gr.	gr.	gr.
Témoin	4,00	4,0	8,00
Phosphate d'ammoniaque.	0,40	3,2	3,60
Sulfate id.	traces	0,4	0,40
Chlorhydrate id.	id.	0,4	0,40
Albumine du sang.....	1,80	2,4	4,20
Albumine de l'œuf.....	1,60	2,0	3,60

Digitized by Google

Si l'on se reporte à ce qui a été dit à propos de la valeur nutritive des diverses matières azotées étudiées, on voit que celles qui sont des aliments médiocres pour le développement de la plante, sont aussi très inférieures aux autres pour la production d'amylase. Avec le sulfate et le chlorhydrate d'ammoniaque surtout, elle est presque nulle; peut-être doit-on voir, dans ce fait, une destruction de l'amylase par les acides minéraux mis en liberté. Nous verrons, en effet, plus loin, qu'ils ont une action très funeste sur son activité.

Par conséquent, l'*Eurotiopsis* ne paraît pas présenter de différences bien sensibles dans la production d'amylase lorsqu'il emprunte l'azote aux diverses sources reconnues les plus favorables à son développement; les nitrates alcalins, par exemple, sont tout à fait comparables, à ce point de vue, aux matières albuminoïdes.

III

Parmi toutes les actions diastasiques que peut exercer une culture d'*Eurotiopsis*, et dont le nombre est indépendant de l'aliment hydrocarboné, nous choisirons celles qui sont relatives à l'amidon et au maltose pour les étudier d'une façon spéciale.

Il a été établi que les produits de la saccharification de l'amidon sont de la dextrine et du glucose, et que le maltose subit le dédoublement ordinaire en glucose, cette double propriété étant commune, comme on sait, à d'autres moisissures, telles que l'*Aspergillus niger*, le *Penicillium glaucum*, l'*Aspergillus orizæ*.

Pour expliquer la différence qui existe dans la saccharification de l'empois d'amidon par l'amylase du malt qui donne de la dextrine et du maltose, et la saccharification de l'empois par l'amylase des moisissures, on admet dans ce dernier cas que les liquides actifs contiennent un mélange de deux diastases, une amylase analogue à celle du malt et une maltase. Cette dernière diastase transformant le maltose en glucose au

Digitized by Google

fur et à mesure de sa production, on ne peut saisir la présence du maltose à aucun moment de la réaction.

Mais, jusqu'à présent, ces actions diastasiques ont été très peu étudiées; l'hypothèse est basée uniquement sur une autre hypothèse, celle de l'individualité des diastases. Il n'y a pas, à ma connaissance, d'expériences précises qui prouvent que l'on ne puisse admettre la production, par certaines moisissures, d'une diastase unique capable de saccharifier l'amidon en donnant de la dextrine et du glucose, sans passer par le terme intermédiaire maltose, et capable en même temps d'hydrolyser ce maltose, produit de l'action d'une diastase tout à fait différente et unique en son genre, l'amylase du malt.

Je vais essayer de démontrer que cette dernière manière de voir est plus en rapport avec les faits que la précédente, au moins pour les trois moisissures que j'ai étudiées, l'*Eurotiopsis Gayoni*, l'*Aspergillus niger* et le *Penicillium glaucum*.

Dans l'hypothèse du mélange de deux diastases, on peut chercher, en mettant en jeu l'influence des agents physiques et chimiques, ou en faisant varier les quantités de diastase, à saisir la présence du maltose pendant la saccharification de l'empois, mais on n'y parvient jamais; on trouve bien des proportions variables de dextrine et de sucre réducteur, mais la composition du mélange correspond toujours à de la dextrine plus du glucose.

L'amylase paraît donc, dans ces conditions diverses, subir seule des variations dans son énergie, la maltase conservant toujours une activité suffisante pour décomposer tout le maltose à mesure qu'il se produit, soit parce qu'elle jouit de propriétés spéciales, soit parce que sa proportion par rapport à l'amylase est très supérieure.

Cependant, si on fait agir des volumes égaux d'une même solution diastasifère, respectivement sur des quantités égales d'amidon à l'état d'empois ou de maltose, les conditions physiques et chimiques étant les mêmes dans les deux cas, on trouve, en répétant la même série d'expériences avec les trois moisis-

Digitized by Google

sures, les résultats du tableau suivant, qui indique les quantités de glucose produites dans le même temps, pour 100 centimètres cubes de chaque mélange, contenant à l'origine 2 grammes d'amidon ou 2 grammes de maltose.

DURÉES en HEURES	ASPERGILLUS NIGER		PENICILLIUM GLAUCUM		EUROTIOPSIS GAYONI	
	AMIDON SACCHARIFIÉ	MALTOSE DÉDOUBLÉ	AMIDON SACCHARIFIÉ	MALTOSE DÉDOUBLÉ	AMIDON SACCHARIFIÉ	MALTOSE DÉDOUBLÉ
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
12	1,31	0,57	1,20	0,49	0,80	0,54
24	1,51	0,68	1,31	0,70	1,20	0,72
48	1,61	0,93	1,57	1,02	1,61	0,92

On voit que la quantité de maltose dédoublé, pendant un certain temps de la réaction, est toujours de beaucoup inférieure à la quantité de glucose produite aux dépens de l'amidon.

Il suit de là que l'on devrait pouvoir saisir assez facilement la présence du maltose pendant la saccharification de l'empois et, comme cela n'est pas possible, il faut choisir entre les deux hypothèses suivantes : La maltase n'existe pas, et l'on n'a qu'une seule diastase qui a éprouvé plus de difficulté à hydrolyser le maltose qu'à saccharifier l'amidon; ou bien, cette maltase a éprouvé elle-même plus de difficulté pour dédoubler le maltose apporté en provision de l'extérieur, qu'elle n'en a éprouvé pour dédoubler le maltose, en quelque sorte à l'état naissant, qui résultait de l'action de l'amylase. Cette dernière hypothèse, quoique peu probable, mérite cependant d'être contrôlée.

On a fait l'expérience suivante qui comporte trois essais dans lesquels on a fait agir dans les mêmes conditions : 1° de l'extrait de malt sur de l'empois d'amidon à 2 p. 100; 2° la même quantité d'extrait de malt, additionné d'un certain volume de liquide diastasifère d'*Aspergillus niger*, sur la même quantité d'empois d'amidon; 3° le même volume de liquide diastasifère seul sur la même quantité d'empois d'amidon.

La quantité d'extrait de malt et le volume de liquide diastasifère

Digitized by Google

étant convenablement choisis, on a obtenu les résultats suivants à la température de 60°.

NUMÉROS DES ESSAIS	ROTATION saccharimétrique	RÉDUCTION GLUCOSE p. 100	MALTOSE p. 100	GLUCOSE p. 100	DEXTRINE p. 100
		Après 15 minutes :			
		gr.	gr.	gr.	gr.
1	27,5	1,08	1,78	0,00	0,25
2	23,0	1,31	1,48	0,45	0,15
3	22,4	0,71	0,00	0,71	0,95
		Après 30 minutes :			
1	27,5	1,08	1,78	0,00	0,25
2	21,8	1,39	1,35	0,58	0,10
3	18,0	1,08	0,00	1,08	0,64
		Après 60 minutes :			
2	19,8	1,56	1,26	0,79	traces
3	16,4	1,47	0,00	1,47	0,46

A l'examen de ces chiffres, on voit que, si dans le liquide n° 2 il y avait eu une maltase très active dédoublant le maltose à mesure qu'il prenait naissance, la quantité de glucose formée après quinze minutes devrait correspondre sensiblement au maltose produit par l'amylase du malt.

Or, il n'en est rien, cette quantité de glucose est même très inférieure à celle qu'a donnée le liquide n° 3, justement à cause de la résistance du maltose au dédoublement. Les chiffres obtenus au bout de trente et de soixante minutes montrent encore mieux cette résistance, car il se produit beaucoup moins de glucose dans le n° 2 que dans le n° 3, qui arrive rapidement à en contenir une quantité double.

Avec le *Penicillium glaucum*, on obtient des résultats tout à fait analogues, mais avec l'*Eurotiopsis* on ne peut avoir un liquide diastasifère aussi énergique qu'avec les plantes précédentes; cependant, les chiffres de l'expérience suivante, quoique différents, sont tout aussi probants que ceux de tout à l'heure.

La proportion d'amidon a été réduite à 1,5 p. 100 dans tous

Digitized by Google

les liquides, et pour avoir une différence appréciable entre le n° 1 et le n° 2, on a prolongé la durée de la réaction bien au delà du temps de l'expérience précédente. Au bout de deux heures on a eu :

NUMÉROS des essais	ROTATION sacch.	RÉDUCTION glucose p. 100	MALTOSE p. 100	GLUCOSE p. 100	DEXTRINE p. 100
—	—	—	—	—	—
		gr.	gr.	gr.	gr.
1	20	0,83	1,36	0,00	0,14
2	19	0,92	1,33	0,11	0,10
3	»	0,33	0,00	0,33	0,00

On voit que la quantité de glucose formée dans le n° 2 est encore beaucoup plus faible que dans le n° 3, alors qu'on aurait dû avoir l'inverse si la maltase avait existé.

Par conséquent, la seconde hypothèse que nous avions faite n'est vérifiée dans aucun cas et la première paraît devoir subsister seule.

Puisque l'hypothèse de l'existence d'une maltase est infirmée par les faits, celle de l'existence d'une amylase analogue à celle du malt l'est en même temps; d'ailleurs, on peut le montrer par une expérience directe.

Dans celle-ci, on a comparé l'influence de l'acidité, due à l'acide tartrique, sur l'action de l'amylase du malt et sur celle de l'*Aspergillus niger*. Les quantités employées de chacune de ces diastases étaient telles que l'action sur l'empois d'amidon à 1,5 p. 100, à la température de 60°, était terminée au bout de trente minutes au maximum dans les deux cas. C'est ainsi que pour des doses croissantes d'acide, on a trouvé les quantités suivantes de maltose pour l'extrait de malt et de glucose pour le liquide d'*Aspergillus niger* :

ACIDE TARTRIQUE par litre	MALTOSE p. 100	GLUCOSE p. 100
—	—	—
gr.	gr.	gr.
0,00	1,05	0,47
0,25	1,32	1,43
0,50	1,08	1,43
1,00	0,45	1,43
2,00	0,25	1,43

Digitized by Google

L'influence de l'acidité est donc absolument différente sur ces deux actions diastasiques; la même différence se retrouve également pour le *Penicillium* et l'*Eurotiopsis*. Ce caractère montre, par conséquent, qu'il y a dans la nature même de ces deux catégories de diastases, des différences essentielles, suffisantes pour faire rejeter complètement toute analogie entre elles.

En somme, on est donc autorisé à voir dans l'action sur l'empois d'amidon et sur le maltose des liquides diastasifères provenant de chacune des trois moisissures étudiées, le fait d'une diastase unique, d'une amylase spéciale que je désignerai sous le nom d'*amylomaltase*, et dont on connaît le rôle chimique.

IV

On peut se demander maintenant si les propriétés de l'*amylomaltase* de l'*Aspergillus niger*, du *Penicillium glaucum* et de l'*Eurotiopsis Gayoni* ne présentent pas certains caractères différentiels.

Les liquides diastasifères que l'on a employés jusqu'ici, et qui serviront par la suite, avaient été obtenus en laissant séjourner, pendant un temps convenable, de l'eau distillée très légèrement acidulée par l'acide tartrique et stérilisée, sous le thalle des moisissures cultivées, sans mélange d'espèces étrangères, dans un milieu approprié et primitivement stérilisé. Ces liquides étaient ensuite conservés dans des vases stérilisés, après avoir été additionnés d'un peu de thymol pour éviter toute altération ultérieure.

Dans les expériences qui vont suivre, on a déterminé d'abord par des expériences préliminaires les conditions dans lesquelles on devait se placer au point de vue du rapport entre la quantité de liquide diastasifère et la quantité d'amidon ou de maltose mises en jeu, et au point de vue de la durée de la réaction, pour avoir des résultats autant que possible comparables entre eux dans les trois cas.

Examinons d'abord de plus près qu'on ne l'a fait jusqu'à présent l'allure de la transformation de l'empois d'amidon pour

Digitized by Google

les trois liquides diastasifères. On les a fait agir snr de l'empois d'amidon à 2 p. 100 dans les meilleures conditions d'acidité et de température que nous déterminerons plus loin; des prises successives faites dans le même liquide à des temps de plus en plus éloignés du commencement de l'action, ont donné les résultats suivants pour chaque cas particulier.

PROVENANCE DES Liquides diastasifères	DURÉE EN HEURES	ROTATION saccharimétrique	GLUCOSE p. 100	DEXTRINE p. 100
			gr.	gr.
ASPERGILLUS NIGER	12	17,5	1,31	0,56
	24	16	1,51	0,43
	48	14	1,61	0,31
	96	14	1,66	0,30
PENICILLIUM GLAUCUM	12	12,5	1,31	0,31
	24	12	1,56	0,23
	48	12	1,61	0,21
	96	12	1,72	0,18
EUROTIOPSIS GAYONI	12	7	0,80	0,16
	24	8	1,20	0,11
	48	9	1,61	0,06
	96	9,3	1,92	0,00

On voit que tout en aboutissant à la même quantité de matière solubilisée, la transformation de l'empois n'a pas marché de la même manière. Pour l'*Aspergillus niger* et le *Penicillium glaucum,* le pouvoir rotatoire du liquide, après avoir atteint un maximum au bout d'un certain temps de la réaction, décroît ensuite lentement. Pour l'*Eurotiopsis Gayoni,* au contraire, le maximum n'a lieu que lorsque la saccharification est terminée.

On voit aussi que le rapport entre le glucose et la dextrine est variable, dans les trois cas, pour une même quantité de glucose produite; très grand pour l'*Eurotiopsis Gayoni,* l décroît pour le *Penicillium glaucum,* et plus encore pour l'*Aspergillus niger*. Par conséquent, bien que l'action diastasique conserve une allure générale qui est la même pour les trois moi-

Digitized by Google

sissures, elle présente des particularités dépendant de l'origine de l'*amylomaltase*.

Avec le maltose, qui est un corps homogène, le dédoublement ne présente pas de différences sensibles dans les trois cas; c'est ce qu'indique suffisamment le tableau de la page 514.

Nous allons chercher si on peut découvrir d'autres différences dans les propriétés des trois liquides diastasifères, en étudiant l'influence de quelques agents physiques et chimiques, tels que la température, l'acidité et la nature des acides, sur la transformation de l'amidon et du maltose.

Influence de la température. — Le tableau suivant résume les résultats obtenus dans les meilleures conditions d'acidité déterminées à l'avance :

TEMPÉRATURES	ASPERGILLUS NIGER		PENICILLIUM GLAUCUM		EUROTIOPSIS GAYONI	
	AMIDON SACCHARIFIÉ p. 100	MALTOSE DÉDOUBLÉ p. 100	AMIDON SACCHARIFIÉ p. 100	MALTOSE DÉDOUBLÉ p. 100	AMIDON SACCHARIFIÉ p. 100	MALTOSE DÉDOUBLÉ p. 100
°	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
35	0,38	»	1,08	»	0,50	0,37
40	0,42	0,25	1,31	0,39	0,55	0,41
45	0,65	0,31	1,56	0,71	0,61	0,46
50	0,76	0,31	1,47	0,61	0,67	0,46
55	1,00	0,53	1,25	0,36	0,64	0,36
60	1,20	0,59	1,08	0,17	0,58	0,17
65	0,92	0,31	0,10	0,05	0,40	0,08
70	traces	traces	»	»	0,25	traces

Ce tableau montre que : 1° la température optimum est la même dans les trois cas pour l'amidon et pour le maltose; 2° cette température optimum diffère pour chaque moisissure; elle est de 60° pour l'*Aspergillus niger*, de 45° pour le *Penicillium glaucum*, et de 50° pour l'*Eurotiopsis Gayoni*.

On peut compléter les résultats du tableau en déterminant le point où les liquides diastasifères perdent complètement leurs propriétés diastasiques. Pour le *Penicillium*, ce point est

Digitized by Google

voisin de 70° au maximum, car le liquide diastasifère, porté pendant une minute environ à cette température, puis mélangé avec de l'empois d'amidon ou du maltose, et maintenu pendant plus de vingt-quatre heures à 45°, a perdu complètement son activité primitive.

Pour l'*Eurotiopsis,* l'effet est atteint aux environs de 75° seulement, tandis que pour l'*Aspergillus niger* le liquide diastasifère, porté à cette dernière température pendant une minute, ne perd pas complètement ses propriétés; ramené ensuite à 60°, il peut agir encore sur l'amidon et beaucoup moins sur le maltose. Toute activité est définitivement détruite à 80° au plus.

Influence de l'acidité. — L'influence de l'acidité due à l'acide tartrique se fait sentir comme suit aux températures optima déterminées ci-dessus :

ACIDITÉ p. 1000	ASPERGILLUS NIGER		PENICILLIUM GLAUCUM		EUROTIOPSIS GAYONI	
	AMIDON SACCHARIFIÉ p. 100	MALTOSE DÉDOUBLÉ p. 100	AMIDON SACCHARIFIÉ p. 100	MALTOSE DÉDOUBLÉ p. 100	AMIDON SACCHARIFIÉ p. 100	MALTOSE DÉDOUBLÉ p. 100
gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
0,00	0,92	0,44	0,92	0,41	traces	traces
0,25	1,14	0,59	1,14	0,65	0,71	0,18
0,50	1,14	0,59	1,09	0,69	1,00	0,61
1,00	1,04	0,44	0,86	0,54	0,86	0,54
2,00	0,92	0,36	0,65	0,26	0,74	0,28
5,00	0,71	0,30	0,48	0,12	0,33	traces
10,00	0,50	traces	traces	traces	traces	0,00

Ce tableau peut être résumé par les propositions suivantes :

1° Pour des quantités faibles d'*amylomaltase,* la dose maximum d'acide tartrique que peut supporter son action pour être favorisée sans être gênée, est de 0gr5 par litre dans les trois cas.

2° L'action sur l'amidon et le maltose est influencée exactement de la même manière.

Digitized by Google

3° Pour l'*Eurotiopsis*, cette action, en liquide neutre, paraît être beaucoup plus faible que pour les autres moisissures.

Si l'on rapproche maintenant les résultats obtenus pour l'*Aspergillus niger* de ceux du dernier tableau de la page 516, ils paraissent en désaccord. Mais c'est parce qu'ils ne sont pas entièrement comparables; il faut tenir compte, en effet, du rapport entre la quantité d'acide et la quantité de diastase; la dose d'acide était bien la même, mais la quantité d'*amylomaltase* était dix fois plus forte, d'où la différence apparente dans l'influence de l'acidité.

Influence de la nature de l'acide. — Cette influence a été étudiée pour divers acides organiques et minéraux à la dose de 0gr5 par litre, la température étant toujours celle de l'optimum pour chaque moisissure. Comme les différents acides étudiés se comportent sensiblement de la même manière avec les trois moisissures, j'indiquerai seulement les résultats obtenus pour l'*Eurotiopsis :*

NATURE DES ACIDES	AMIDON SACCHARIFIÉ p. 100	MALTOSE DÉDOUBLÉ p. 100
—	—	—
	gr.	gr.
Acide tartrique.....	0,80	0,58
— acétique.....	0,86	0,62
— oxalique.....	0,76	0,51
— succinique....	0,80	0,62
— sulfurique	0,10	0,07
— chlorhydrique.	traces	0,00
— nitrique.....	0,47	0,17

Certains acides organiques, tels que l'acide acétique ou l'acide succinique, favorisent un peu plus que l'acide tartrique l'action diastasique de l'*amylomaltase*, tandis que l'acide oxalique produit l'effet contraire; les différences sont légèrement accentuées pour l'*Aspergillus niger* et le *Penicillium glaucum*.

Les acides minéraux sont supportés à des doses beaucoup

Digitized by Google

plus faibles que les acides organiques; l'acide nitrique est moins funeste que l'acide sulfurique, qui l'est lui-même moins que l'acide chlorhydrique. Avec des doses cinq fois plus faibles, on obtient les mêmes effets avec les acides minéraux qu'avec les acides organiques.

En résumé, on a vu par cette étude sommaire, qu'à côté de caractères communs, il existait des divergences notables dans les propriétés de l'*amylomaltase* issue de chacune des trois moisissures considérées. On est donc autorisé à concevoir l'existence de trois *amylomaltases* de nature différente, de même que, d'après les recherches de M. Fernbach, on doit admettre que la sucrase de l'*Aspergillus niger* diffère de la sucrase des levures.

VI. — Réserves hydrocarbonées de la plante.

On sait qu'en général, dans des conditions de nutrition convenable, les champignons peuvent accumuler dans leurs cellules des réserves hydrocarbonées formées à l'aide d'aliments de nature souvent fort différente. Chez la levure de bière, l'existence de cette réserve hydrocarbonée a été prouvée par les travaux de Pasteur, qui l'a signalée pour la première fois, et par ceux de MM. Béchamp, Nægeli, Schutzenberger et Destrem. M. Errera a affirmé le premier qu'elle était surtout constituée par du glycogène, et cela a été confirmé par M. Laurent. M. Bourquelot a trouvé depuis, que les cellules de l'*Aspergillus niger*, comme celles de beaucoup d'autres champignons, peuvent contenir du tréhalose qui disparaît pendant la fructification.

Pour l'*Eurotiopsis*, l'existence et la nature glycogénique de ses réserves hydrocarbonées, constituées aux dépens des divers hydrates de carbone étudiés précédemment, peuvent être facilement démontrées.

Prenons une moisissure jeune, au moment où elle va achever d'épuiser son liquide de culture, constitué de préfé-

Digitized by Google

rence avec un corps ne réduisant pas la liqueur de Fehling, comme par exemple, la mannite, la glycérine ou l'acide succinique, et triturons-la dans un mortier avec du sable, de façon à former une pâte homogène. Cette pâte, traitée par l'eau bouillante, donne une infusion trouble qui, déféquée au sous-acétate de plomb, est limpide, mais reste légèrement opalescente. Le liquide, dans certains cas, réduit la liqueur de Fehling d'une façon très nette, ce qui prouve qu'il y avait très probablement dans les cellules de la plante une matière sucrée; la provenance en sera examinée tout à l'heure.

Ordinairement, il ne réduit pas la liqueur de Fehling, mais, examiné au polarimètre, il a toujours une rotation droite; dans un essai, j'ai trouvé + 4,5 d. s. Traité ensuite à l'ébullition pendant cinq minutes avec 2 p. 100 d'acide chlorhydrique, ce liquide, ramené à son volume primitif, n'avait plus qu'une rotation de + 2 d. s. (1) et contenait 0gr5 p. 100 de sucre réducteur. Il y avait donc dans les cellules de la moisissure un corps ou un mélange de corps possédant un pouvoir rotatoire droit et donnant par l'action de l'acide un sucre qui paraît être du glucose. Parmi ces corps, le plus facile à caractériser par ses réactions qualitatives, c'est le glycogène; le liquide d'infusion, en effet, prend une teinte rouge brun très foncé avec quelques gouttes d'une solution d'iode, et la couleur disparaît à chaud pour reparaître à froid.

Au lieu d'employer l'acide chlorhydrique pour transformer les corps de réserve en sucre réducteur, on peut utiliser l'action diastasique que peut produire le liquide cellulaire de la plante, en portant simplement à l'étuve à 50° la moisissure triturée et délayée avec de l'eau thymolisée légèrement acidulée par l'acide tartrique. C'est ainsi qu'en opérant sur la même que ci-dessus, et avec des quantités de matière et d'eau sensiblement égales à celles qui avaient servi à faire l'infusion

(1) Ces observations polarimétriques ne comportent pas une précision bien grande, car on opère sur des liquides très dilués et toujours un peu opalescents.

Digitized by Google

à l'eau bouillante, le liquide, après le séjour à l'étuve, avait une rotation de + 3 d. s. et une réduction correspondant à 0gr55 p. 100 de glucose. Les résultats sont donc analogues aux précédents.

L'action diastasique qui s'exerce ainsi sur la réserve hydrocarbonée de la plante est évidemment celle qui préside à la disparition de la même réserve lorsque le milieu nutritif est épuisé; mais les produits qu'elle engendre ne se retrouvent pas, d'ordinaire, dans le liquide de culture ou dans l'eau distillée qui pourrait le remplacer, car ils sont utilisés à mesure qu'ils prennent naissance; aussi pour mettre en évidence cette action qui, dans les conditions normales, est toujours intérieure aux cellules, il a fallu diminuer leur vitalité ou l'éteindre complètement par la trituration et la présence d'un antiseptique.

Les méthodes employées pour montrer l'existence d'une réserve hydrocarbonée dans l'*Eurotiopsis* ne permettent qu'un dosage approximatif de la réserve totale, car certains des corps qui la constituent peuvent être insolubles dans l'eau bouillante ou n'être attaqués qu'à la longue par l'action diastasique du liquide cellulaire.

Pour avoir une idée plus complète de l'importance de cette réserve totale, on peut employer la saccharification par l'acide chlorhydrique dilué; mais, dans cette méthode, il faut prendre des précautions pour éviter l'attaque de la cellulose. J'ai reconnu qu'en desséchant préalablement la moisissure à 105°, cet inconvénient est négligeable. En traitant ensuite la moisissure par l'HCl à 2 p. 100, pendant vingt minutes à l'autoclave à 110°, on obtient des résultats constants et bien inférieurs à ceux que donne l'attaque directe de la moisissure sortant du milieu de culture.

En comparant les quantité de glucose obtenu: 1° par l'action diastasique, 2° par l'action de l'HCl dilué, on a trouvé pour la même récolte que ci-dessus, et pour cent de matière sèche, 11gr7 dans le premier cas et 28gr5 dans le second. Ces deux

Digitized by Google

chiffres, très différents, s'expliquent par les raisons que j'indiquais tout à l'heure.

Le dernier nombre ne doit pas paraître exagéré, car, si on cherche la différence de poids qui peut exister entre une moisissure jeune, récoltée au moment de son maximum d'accroissement, et une moisissure vieille, développée dans les mêmes conditions, mais ayant épuisé complètement ses réserves, on trouve que cette différence peut atteindre 50 p. 100. Elle ne représente pas, il est vrai, uniquement la perte des réserves hydrocarbonées; elle comprend aussi la perte simultanée d'éléments azotés et minéraux.

Ce n'est pas seulement dans les cellules que l'on trouve des matières saccharifiables, il en existe aussi en petites quantités dans presque tous les liquides de culture, provenant sans doute de la diffusion de quelques-uns des corps de réserve.

Quand on prolonge, à l'autoclave, l'action de l'HCl sur la moisissure, on arrive à dissoudre presque complètement les cellules, et, quel que soit l'aliment qui a produit la plante, on obtient un sucre qui est toujours du glucose comme l'indiquent la rotation et la réduction. Par conséquent, l'arrangement moléculaire de l'aliment est sans influence sur celui des corps constituant l'intérieur et l'enveloppe des cellules.

L'existence des réserves hydrocarbonées de l'*Eurotiopsis G.* est, je crois, suffisamment démontrée par les résultats qui précèdent; il reste à savoir dans quelles conditions elles se produisent en plus grande quantité.

Avec une plante cultivée en grande surface et au large contact de l'air, la quantité de sucre réducteur, obtenue par action diastasique, est toujours très faible si la récolte est faite après la disparition complète de l'aliment. Les réserves immédiatement utilisables, pour ainsi dire, sont peu importantes, car la moisissure a employé les matériaux mis à sa disposition à construire le plus possible de tissus et à se reproduire abondamment.

Lorsque la surface du développement et la quantité d'air

Digitized by Google

sont plus restreintes, il y a deux cas à considérer, suivant que l'aliment est : 1° une matière directement ou indirectement fermentescible, 2° une matière non fermentescible. Dans le premier cas, il y a toujours production d'alcool, lequel est, en quelque sorte, une réserve hydrocarbonée extérieure à la plante; à cause de cette circonstance peut-être, la réserve intérieure est moins grande que dans le cas suivant, et, au moment du maximum, elle est toujours accompagnée d'un peu de sucre non transformé.

C'est au deuxième cas que l'on doit rapporter les résultats indiqués ci-dessus relativement au dosage de la réserve hydrocarbonée; elle est alors très importante, surtout en présence de la mannite, de la glycérine et des acides organiques. C'est dans ce même cas que l'on peut trouver, à l'intérieur des cellules, un sucre réducteur, lorsque, le liquide de culture étant près d'être épuisé, la plante commence à attaquer ses réserves.

Si on veut expliquer maintenant comment, malgré les propriétés diastasiques du liquide cellulaire, la plante peut former des réserves hydrocarbonées et ne les utiliser qu'à un moment donné, il faut avoir recours à l'hypothèse généralement admise, que le protoplasma des cellules chargées spécialement d'emmagasiner ces matériaux de réserve ne devient capable de produire une action diastasique sur eux que dans certaines conditions physiologiques.

VII. — Dégénérescence cellulosique et grasse de la plante.

Dans des conditions d'existence particulières, l'enveloppe extérieure et le protoplasma des cellules de l'*Eurotiopsis* peuvent devenir le siège des phénomènes dont il va être question.

Dans un but un peu différent de celui qui a été atteint, on avait constitué, en juillet 1894, un liquide de culture avec de l'eau de levure acidulée à 2 grammes par litre d'acide sulfu-

Digitized by Google

rique, et contenant 4 p. 100 d'alcool environ; après stérilisation, on l'avait ensemencé avec l'*Eurotiopsis*.

Une végétation très pénible, surtout au début, s'était développée et avait progressé très lentement en faisant disparaître l'alcool. A trois ou quatre reprises, espacées d'une façon assez irrégulière, on avait renouvelé la provision d'alcool en soutirant le liquide de culture, l'additionnant de nouveau de 3 à 4 p. 100 d'alcool et le faisant repasser ensuite, après stérilisation, sous la moisissure. Chaque fois, la plante, flétrie par le manque d'aliments, reprenait un peu de vigueur et formait de nouveaux tissus.

En décembre 1895, c'est-à-dire au bout d'un an et demi environ, la culture a été examinée et a donné des résultats qui, en partie du moins, n'ont pas encore été signalés.

Le liquide, dont l'acidité n'avait pas sensiblement varié, était un peu visqueux, presque filant; traité par une solution d'iode, il donnait une coloration d'un bleu franc, très intense, qui disparaissait à chaud pour reparaître à froid.

La moisissure était gélatineuse au toucher, les tubes mycéliens étaient comme entourés d'une gaine de matière visqueuse, colorable en bleu intense par l'iode et soluble dans l'eau chaude.

En traitant le liquide de culture et l'infusion de la moisissure par l'alcool fort, on a obtenu un précipité blanc, d'aspect dextriniforme, qui, lavé à l'alcool et séché, avait tout à fait l'aspect de la dextrine précipitée dans les mêmes conditions. Cette matière était colorable en bleu par l'iode, soluble dans l'eau en donnant une liqueur opalescente ne réduisant pas la liqueur de Fehling, et saccharifiable par les acides en donnant du glucose.

La solution aqueuse indiquait assez nettement un pouvoir rotatoire droit, difficile à déterminer exactement, mais au plus égal à 50°.

Les propriétés de cette substance la rapprochent de l'amidon soluble, mais cependant on ne peut l'assimiler complètement à ce corps, car, bien qu'elle soit active sur la lumière polarisée,

Digitized by Google

l'amidon soluble l'est au moins quatre fois plus, et la coloration qu'il donne avec l'iode est plus violacée.

Elle est plutôt un produit de régression de la cellulose de la moisissure, devenue soluble sous l'influence de l'acide sulfurique du liquide de culture, et ce qui tend à le faire croire davantage, c'est que cette cellulose soluble, maintenue quelque temps à l'étuve à 100°, devient en grande partie insoluble.

J'ai obtenu depuis, quoique moins prononcées, les mêmes réactions de la moisissure, en la faisant développer sur un liquide au sucre interverti, contenant du sulfate d'ammoniaque ou du chlorhydrate comme seul aliment azoté; les acides mis en liberté agissent de la même manière que ci-dessus sur les tissus vivants.

Pendant que se produisait cette régression de l'enveloppe cellulosique des cellules, leur intérieur, le protoplosma, était le siège d'un phénomène analogue à la dégénérescence grasse de la levure, étudié par M. Duclaux; mais ce dernier champignon était seul, jusqu'à présent, reconnu capable de le subir. Toutefois, il se produit beaucoup plus rapidement pour l'*Eurotiopsis* que pour la levure, car, dans l'espace de temps que j'ai indiqué, il a atteint, pour la moisissure, un degré aussi élevé que celui qui a été constaté par M. Duclaux pour la levure, au bout d'un temps dix fois plus long.

J'ai trouvé, en effet, une proportion de 29,80 p. 100 de matière grasse, avec la moisissure séchée à 100°, et traitée comme l'indique M. Duclaux pour ce dosage. Le corps gras était à peine coloré d'une teinte jaunâtre et peu soluble dans l'alcool, il était donc peu oxydé; de consistance huileuse peu fluide, il donnait, au bout d'un temps assez long, de petites masses solides, incolores et très nombreuses, qui paraissaient être dues à une cristallisation d'acides gras.

Cette proportion de 30 p. 100 de matière grasse est bien supérieure à la quantité ordinaire, 4 p. 100 au maximum, que renferme la plante nourrie avec du sucre interverti. Toutefois, il y a lieu de faire remarquer que cette dernière

Digitized by Google

quantité doit être variable avec la nature de l'aliment, car la moisissure développée sur l'alcool, dans des conditions de vie normale, en renferme une quantité double, soit 8 p. 100.

De sorte que, dans les conditions indiquées ci-dessus, où le champignon a consommé une quantité d'alcool environ quatre fois plus grande pour produire un poids de plante sensiblement le même que dans la vie normale, la proportion exagérée de matière grasse que contenaient les cellules pouvait bien être due simplement à une accumulation d'un produit normal de la nutrition intra-cellulaire au lieu d'être un produit pathologique.

D'après M. Duclaux, la matière grasse de la levure ne paraît pas subir de transformation en rapport avec la vie cellulaire, le procès de saponification et d'oxydation qui a lieu se faisant par voie purement chimique. Par conséquent, ce serait sous forme de produits ulmiques, résultat d'une oxydation avancée et de très longue durée, que les corps gras pourraient être éliminés des cellules.

On ne peut affirmer qu'il en serait de même pour l'*Eurotiopsis*, mais c'est cependant probable, et l'on pourrait comprendre ainsi l'accumulation des matières grasses dans ses cellules, accumulation qui serait encore favorisée par une alimentation spéciale. C'est un point qui mérite d'être vérifié.

Digitized by Google

CHAPITRE III

Action de la plante sur les matières fermentescibles pendant la vie gênée.

I

Nous avons vu précédemment que l'*Eurotiopsis G.*, lorsqu'il consomme certains sucres fermentescibles, jouit de la propriété de donner assez facilement de l'alcool dans des milieux où les autres moisissures n'en produisent jamais. Nous avons vu aussi que la proportion d'alcool produit varie avec la nature du sucre et avec les conditions du développement de la plante.

Nous considérerons maintenant le cas où la moisissure est obligée de vivre avec la quantité minimum d'oxygène, et nous étudierons son action sur les diverses matières directement ou indirectement fermentescibles qui entrent dans son alimentation.

Sucre interverti. — Lorsqu'on ensemence avec des spores d'*Eurotiopsis* un matras Pasteur aux trois quarts plein d'un liquide nutritif contenant du sucre interverti, par exemple, de l'eau de levure ou du bouillon Liebig sucrés, du moût de raisin, etc., il se produit au fond du matras un mycélium immergé qui ne tarde pas à remplacer l'oxygène dissous par de l'acide carbonique, et qui, pour peu qu'on dérange la fiole, est bientôt entraîné à la surface par de grosses bulles gazeuses. Si on ne touchait plus au matras, il se produirait rapidement une végétation aérienne sur toute la surface du liquide à la faveur de l'oxygène pénétrant par le bouchon; le sucre disparaîtrait ainsi en grande partie par fermentation, mais aussi par combustion complète.

En agitant souvent le matras, au contraire, pour gêner

Digitized by Google

cette végétation aérienne par des submersions fréquentes, la moisissure reste à l'état de mycélium spumeux et gonflé de bulles d'acide carbonique, en tout semblable à un mycélium de mucor cultivé dans les mêmes conditions.

Il faut dire cependant que la végétation a toujours une tendance à devenir aérienne; si on reste plusieurs jours sans agiter le matras, on voit immédiatement apparaître des tubes aériens formant une couche blanche à la surface du mycélium. Cette tendance devient plus faible à mesure que la quantité d'alcool produit augmente, la vie de la plante étant, probablement, de plus en plus atténuée, soit par l'alcool, soit par un séjour prolongé dans ce milieu défavorable.

Dans ces conditions, le rapport du poids de sucre décomposé au poids de plante sèche produite, rapport qui est le pouvoir ferment, varie de 20 à 30.

La proportion maximum d'alcool que l'on peut obtenir dans une fermentation de ce genre est souvent un peu supérieure à 8 p. 100 et correspond à 14 p. 100 environ de sucre disparu au bout d'un temps variable, mais qui ne dépasse guère un mois et demi. Avec l'*Eurotiopsis*, comme avec les levures, la quantité d'alcool produit n'est pas proportionnelle au temps, mais à l'état d'activité de la plante.

Dans un liquide contenant seulement la quantité maximum de sucre qui peut être décomposée, les dernières parties sont très longues à disparaître, et l'action peut devenir presque interminable, à moins qu'on ne laisse se produire une végétation partiellement aérienne. Avec une proportion de sucre supérieure à cette quantité maximum, 20 p. 100 par exemple, l'arrêt de la fermentation est plus net et plus rapide; il reste évidemment une quantité de sucre non décomposé variable suivant la proportion initiale.

Bien que l'intensité de l'action produite par l'*Eurotiopsis* sur le sucre soit comparable à celle des levures alcooliques, ce champignon ne peut, en aucun cas, produire la fermentation avec un manque aussi complet d'air que ces dernières.

Digitized by Google

Si on l'ensemence dans un liquide convenable, mais dans lequel les échanges gazeux avec l'atmosphère extérieure sont gênés, par exemple, en couvrant la surface de ce liquide d'une couche d'huile, il se produit un léger développement à la faveur de l'oxygène dissous, mais on ne voit aucun dégagement gazeux.

Si la plante, développée au contact de l'air, est ensuite submergée, et que, pour empêcher l'accès de l'air, on ferme le vase avec un bouchon portant un tube de dégagement plongeant sous le mercure, dès que l'oxygène a disparu dans l'atmosphère emprisonnée, on ne voit plus se former de bulles d'acide carbonique autour du mycélium.

Dans ces conditions d'existence, la plante ne trouve donc pas, dans la décomposition du sucre, une quantité d'énergie suffisante pour sa vie active, puisqu'il faut nécessairement une certaine quantité d'oxygène libre venant de l'extérieur.

Pendant sa vie gênée, l'*Eurotiopsis* se présente sous forme de tubes mycéliens très fins, cloisonnés et réguliers tant qu'ils ne sont pas très vieux et qu'ils n'ont pas perdu leur activité. Ce mycélium ne porte jamais d'organes de reproduction; mais, porté dans un milieu convenable et aéré, il ne tarde pas à reproduire la plante complète.

Dans aucun cas, je n'ai vu se produire un changement morphologique important analogue à celui que l'on connaît pour les mucors qui, dans les mêmes conditions, prennent des formes plus ou moins voisines des levures.

En suivant à l'aide du saccharimètre et de la liqueur de Fehling la marche d'une fermentation de sucre interverti, on obtient les chiffres suivants :

DATES	ROTATION SACCH.	GLUCOSE p. 100 — a	LÉVULOSE p. 100 — b	RAPPORT $\frac{a}{b}$
	—	—	—	—
		gr.	gr.	
20 Mai. Liquide primitif.	— 26,5	7,02	7,08	0,99
27 id 1er Essai....	— 11,0	6,55	5,00	1,31
29 id 2e id.....	— 2,0	5,98	3,63	1,64
1 Juin 3e id.....	+ 4,5	3,69	1,57	2,35
6 id. 4e id.....	+ 3,0	1,59	0,56	2,84

Digitized by Google

L'examen seul des variations de la rotation saccharimétrique prouve que le lévulose disparaît plus vite que le glucose; le calcul des quantités restantes de chacun des deux sucres, et de leur rapport, le montre aussi avec plus de précision; il y a donc fermentation élective.

La courbe qui caractérise cette fermentation élective est de forme assez constante quand le phénomène est dû au développement des germes semés dans le liquide fermentescible; mais elle peut varier dans des conditions un peu différentes.

Si, par exemple, on fait développer préalablement le ferment avec une quantité d'air moins restreinte que ci-dessus: 1° sur du sucre interverti, 2° sur du glucose, 3° sur du lévulose, et qu'on remplace le liquide épuisé par une solution de sucre interverti, on obtient pour les trois fermentations les rapports suivants du glucose au lévulose:

	FERMENTATION n° 1	FERMENTATION n° 2	FERMENTATION n° 3
	—	—	—
Liquide primitif...	0,99	0,99	0,99
1er Essai.....	1,01	1,07	1,11
2e id.	1,60	1,23	1,86
3e id.	1,89	1,52	2,60
4e id.	2,55	2,33	2,93

Il ressort de là que, par rapport à la fermentation n° 1, la préférence pour le lévulose a baissé pour le n° 2 et augmenté pour le n° 3; il y a donc dans cette préférence une certaine relation avec l'aliment qui avait été consommé primitivement.

De même si, au lieu de prendre une moisissure déjà développée dans d'assez mauvaises conditions, on emploie, pour produire la fermentation, deux couches florissantes développées sur du sucre interverti dans les conditions ordinaires d'une bonne aération, après les avoir submergées, chacune dans une solution de sucre interverti, on observe de nouveaux rapports glucose sur lévulose:

	FERMENTATION n° 1	FERMENTATION n° 2
	—	—
Liquide primitif.....	1,00	1,00
1er Essai.....	0,72	0,91
2e id.	0,56	0,76
3e id.	0,20	0,71

Digitized by Google

On voit qu'ici, dans les deux cas, c'est le glucose qui fermente plus vite que le lévulose, et que les résultats partiels sont encore différents.

On pourrait multiplier les exemples où l'action élective du champignon sur le sucre interverti est différente de celle qui a été prise pour type, mais ceux déjà indiqués suffisent pour montrer la contingence de cette action.

Glucose et lévulose seuls. — Lorsque le liquide fermentescible contient du glucose seul ou du lévulose seul, on ne constate pas de différence sensible dans les fermentations parallèles; elles sont aussi rapides et aussi complètes que lorsque les deux sucres sont mélangés.

Lactose interverti. — Avec le mélange de glucose et de galactose, obtenu par interversion du lactose, on a une fermentation un peu plus difficile qu'avec les sucres précédents; elle est plus lente et s'arrête lorsque la proportion d'alcool atteint 4 à 5 p. 100. Par suite de cette lenteur, la quantité de CO^2 produite dans le même temps étant plus faible, l'oxygène se trouve plus abondant dans l'atmosphère intérieure du vase, et la moisissure a une tendance beaucoup plus grande à prendre la vie aérienne. Aussi, faut-il la submerger très fréquemment si on veut obtenir la disparition du sucre uniquement par fermentation.

En suivant le procès de cette fermentation, on trouve que la réduction et la rotation du liquide correspondent toujours à du lactose interverti normal; par conséquent, il ne paraît pas y avoir fermentation élective, pas plus que nous n'avons trouvé de combustion élective pour ce mélange sucré; et cependant l'un des sucres est plus résistant que l'autre.

Galactose. — Le galactose seul, en effet, fermente bien plus difficilement que lorsqu'il est mélangé au glucose; la production d'alcool s'arrête à 2 ou 3 p. 100, encore faut-il que la vie de la plante soit partiellement aérienne.

Digitized by Google

Maltose. — Lorsque l'*Eurotiopsis* est cultivé en grande surface sur un liquide contenant du maltose, la combustion du sucre peut être accompagnée d'un peu de fermentation si la quantité d'air qui pénètre dans le matras Duclaux n'est pas suffisante.

Quand on veut faire prédominer le phénomène de fermentation, on remplace le liquide épuisé qui a produit la plante par un liquide neuf et on agite le vase de culture, au moins une fois par jour, pour mouiller la surface extérieure de la couche de moisissure et la submerger le plus possible.

Le sucre disparaît alors assez rapidement, presque uniquement par fermentation et d'une manière qui rappelle tout à fait la fermentation du maltose par la levure de bière, c'est-à-dire qu'on ne peut constater nettement la présence du glucose dans le liquide de culture à aucun moment de l'action.

En matras Pasteur, la plante, vivant en surface avec la quantité d'air qui pénètre par le bouchon, donne une proportion d'alcool qui ne dépasse guère 1 à 2 p. 100. Submergée, son activité devient à peu près nulle.

Dans la vie en grande surface, nous avons vu que la présence du glucose favorise considérablement le dédoublement du maltose; dans les conditions actuelles, on retrouve le même fait: un mélange de maltose et de glucose en proportions à peu près égales fermente en entier comme s'il n'y avait que du glucose, et, en suivant la disparition des sucres, on trouve des résultats pareils à ceux du tableau de la page 473.

La fermentation du maltose est encore facilitée par un mélange de dextrine qui subit elle-même la fermentation après transformation en glucose. La dextrine seule fermente même beaucoup mieux que le maltose seul, en laissant cependant un résidu très difficile à attaquer; on peut obtenir une proportion d'alcool voisine de 5 p. 100. Le moût de bière, qui peut être considéré essentiellement comme un mélange de maltose et de dextrine, fermente encore mieux que ce même mélange fait artificiellement. La quantité d'alcool que l'on obtient alors est

Digitized by Google

toujours de beaucoup supérieure à celle que donne la levure de bière, justement à cause de la fermentation de la dextrine.

Ainsi, un moût de bière qui contenait 65 grammes de sucre réducteur, calculé en maltose, et 96 grammes de glucose après saccharification par l'HCl, a donné, en fermentant avec l'*Eurotiopsis*, 4,6 p. 100 d'alcool avec un résidu de 0gr5 p. 100 de matières saccharifiables (1). Avec le même moût fermentant avec une levure basse, on a obtenu 3,4 p. 100 d'alcool et un résidu de 2gr86 p. 100 de matières saccharifiables.

Lactose. — Il existe une très grande analogie dans l'action qu'exerce l'*Eurotiopsis* sur ce sucre et celle que nous venons de voir pour le maltose. Si on submerge sous une solution de lactose une couche vigoureuse de moisissure déjà développée sur ce sucre, on voit se produire assez lentement de l'alcool dont la proportion peut atteindre 2 à 3 p. 100, pendant que le sucre disparaît sans qu'on puisse saisir un dédoublement en glucose et galactose.

En matras Pasteur, les résultats sont aussi les mêmes que pour le maltose, on trouve cependant une résistance encore plus grande de la part du lactose à donner de l'alcool.

II

Les produits principaux de la fermentation alcoolique que l'on obtient avec l'*Eurotiopsis Gayoni* sont les mêmes que ceux fournis par les levures, c'est-à-dire l'alcool éthylique, l'acide carbonique, la glycérine et l'acide succinique.

En faisant fermenter par cette moisissure douze litres d'un moût à l'eau de levure contenant 100 grammes par litre de sucre interverti, j'ai obtenu un vin à 5 p. 100 d'alcool, lequel,

(1) Résultats analogues à ceux qu'ont obtenus MM. Gayon et Dubourg avec le *Mucor alternans*.

Digitized by Google

distillé dans un appareil métallique à plateaux, a donné 600 centimètres cubes d'alcool à 90°, souillé seulement par quelques produits aldéhydiques, mais sans traces d'alcools supérieurs. C'est avec cette provision que j'ai pu caractériser l'alcool éthylique après purification par distillation fractionnée. La glycérine a été caractérisée, après séparation et purification à l'aide du mélange éthéro-alcoolique, par la formation d'acroléine en chauffant avec le bisulfate de potasse.

L'acide succinique impur extrait par un mélange d'alcool et d'éther a été transformé en succinate de chaux, purifié ensuite par l'alcool à 80°. Ce succinate, décomposé par une quantité équivalente d'acide oxalique, a donné, après épuisement par l'éther, l'acide succinique cristallisé pur, facile à caractériser par son mode de cristallisation et ses propriétés chimiques.

Quant aux quantités de chacun de ces corps que l'on obtient pendant la fermentation, les moyennes d'un très grand nombre d'essais sont les suivantes pour 100 grammes de sucre interverti décomposés :

Alcool	46,4
Acide carbonique	44,4
Acide succinique	2,3
Glycérine	1,8
	94,9

Si on ajoute maintenant à ce total le poids de plante produite qui varie de 4 à 5 p. 100, on voit que l'on approche très près du poids de sucre décomposé.

En comparant ces chiffres à ceux que Pasteur a obtenus avec la levure de bière, qui sont les suivants :

Alcool	48,6
Acide carbonique	46,8
Glycérine	3,2
Acide succinique	0,6
Cellulose et autres matières	1,2
	100,4

on voit qu'il y a des différences notables; la quantité de sucre

Digitized by Google

qui fournit l'acide carbonique et l'alcool est plus faible avec l'*Eurotiopsis* qu'avec la levure; celle qui donne la glycérine et l'acide succinique est à peine plus importante dans le premier cas que dans le second, mais le rapport des poids respectifs de ces corps est très différent. Il y a donc une quantité plus grande de sucre employé à former de la matière organisée avec l'*Eurotiopsis* qu'avec la levure, comme l'indiquent les poids différents des cellules vivantes produites.

Ces différences prouvent encore une fois ce qui a été dit par Pasteur dans son livre sur la bière, que l'équation d'un phénomène chimique d'ordre vital comme la fermentation alcoolique doit être essentiellement variable avec la nature de l'organisme qui le produit.

Digitized by Google

CHAPITRE IV

Action de la plante sur les matières albuminoïdes.

I

Nous avons déjà vu qu'un certain nombre de matières albuminoïdes sont utilisées pour la nutrition de l'*Eurotiopsis* en présence d'un aliment hydrocarboné; nous allons maintenant étudier plus en détail l'action de la plante sur ces matières: 1° dans des milieux naturels, tels que le lait et la farine des céréales; 2° dans des milieux artificiels, d'abord analogues aux milieux naturels, et ensuite où les matières albuminoïdes seront l'unique aliment organique.

Lait. — On connaît maintenant d'une façon précise la constitution physique et chimique du lait, depuis les importants travaux de M. Duclaux, qui a montré, en n'envisageant que la matière albuminoïde, que la caséine, l'albumine, la lactoprotéine et bien d'autres matières analogues qu'on avait cru trouver dans le lait, ne sont qu'une seule substance, la caséine, à des degrés divers de solubilité.

Quand on ensemence du lait écrémé, en matras Duclaux, sous une épaisseur de quelques centimètres, avec des spores d'*Eurotiopsis*, la végétation prend un aspect intéressant.

Au bout d'une semaine environ, on voit apparaître sur la nappe blanche de la couche de lait des îlots d'un rouge sang intense qui forment un contraste très curieux. Ces îlots s'agrandissent circulairement; de nouveaux se forment, et bientôt toute la surface du lait a pris cette coloration rouge

Digitized by Google

sans qu'aucune végétation aérienne soit sensible. Le mycélium de la moisissure a cependant gagné toute la couche superficielle du liquide, mais sans émettre de tubes aériens ; le début du développement est donc pareil à celui que j'ai décrit pour l'amidon et le lactose; il se poursuit ensuite de la même manière; le voile mycélien immergé épaissit de plus en plus et finit par se dégager du liquide.

Le thalle présente alors une consistance et un aspect tout particuliers : il est visqueux au toucher et très souple, car les filaments mycéliens ne sont pas anastomosés ou le sont peu, il est fortement coloré en rouge et laisse suinter un liquide, coloré comme lui, qui vient souvent perler à sa surface, et qui, si on ne touche pas au vase, ne se diffuse pas immédiatement dans toute l'épaisseur de la couche de lait. Celle-ci présente, en effet, deux parties distinctes, l'une toujours parfaitement blanche près du fond du vase, l'autre teintée de rouge au voisinage de la moisissure. Lentement, la coloration gagne toute la masse du lait, qui finit par être transformé en un liquide rouge sang, de moins en moins opaque, sans cependant devenir jamais clair.

Pendant ce temps, la couche de moisissure a augmenté beaucoup d'épaisseur et a formé de nombreux organes de reproduction, constitués surtout par des périthèces avec un léger feutrage aérien de conidies teintées de rouge orangé.

Au cours de cette végétation, on constate des changements importants dans la composition du liquide de culture. La caséine est évidemment attaquée, puisque l'opacité du lait diminue; mais cette attaque ne se produit pas de la même manière qu'avec le *Penicillium glaucum*, dont le développement provoque les transformations du lait indiquées par M. Duclaux.

Avec l'*Eurotiopsis*, il n'y a jamais de coagulation, par conséquent pas de sécrétion de présure, ni, comme on sait, production d'acide oxalique aux dépens du lactose, le lait prenant dès le début une réaction alcaline qui augmente par la suite.

Digitized by Google

Il y a simplement dissolution lente de la caséine en suspension, probablement à cause d'une très faible sécrétion de caséase.

Si on dose, dans le liquide de culture, à différentes époques de la vie de la plante, la caséine précipitable à chaud par l'acide acétique et le lactose restant, on trouve les chiffres suivants :

DATES	CASÉINE par litre	LACTOSE par litre
	gr	gr
31 Mars. Liquide primitif.....	31,25	50,00
25 Avril. 1er Essai	20,00	38,80
9 Mai. 2e id.	15,00	19,10
22 id. 3e id.	11,50	17,00
22 Juin. 4e id.	9,20	17,00

On voit qu'au début le sucre de lait est attaqué plus vite que la caséine; ensuite, c'est l'inverse qui a lieu. L'action s'arrête plus vite sur le lactose que sur la caséine, mais bientôt tout reste stationnaire; la vie active de la plante est arrêtée.

Si, à ce moment, on examine de plus près le liquide, on trouve qu'il a une réaction franchement alcaline, due au carbonate d'ammoniaque qui donne un dégagement gazeux quand on ajoute un acide. Il est encore un peu trouble, mais il se laisse très facilement filtrer au papier, en laissant un faible résidu et donnant une liqueur très limpide d'une belle couleur rouge un peu orangée et dichroïque.

Cette liqueur passe entièrement à travers un filtre en terre poreuse et donne un précipité à froid avec l'acide acétique. Le précipité, filtré, retient presque complètement la matière colorante, le liquide qui passe étant à peine coloré. Ce nouveau liquide, un peu acidulé par l'acide acétique, traité par le ferrocyanure de potassium, ne donne rien, mais il précipite par l'alcool, le tannin, le bichlorure de mercure, le réactif de Millon.

Toutes ces réactions du liquide de culture indiquent que la

Digitized by Google

matière albuminoïde s'y trouve aux divers états par lesquels passe la caséine lorsqu'elle est transformée par sa diastase digestive, la caséase.

La caséine dissoute qui restait est celle qui n'avait pas été employée à la construction des tissus de la plante ou qui n'avait pas été entièrement brûlée. Entre le terme ultime de la combustion complète, le carbonate d'ammoniaque, et les deux états de la caséine soluble dont l'existence a été prouvée, il y avait probablement des intermédiaires constitués par des peptones, des matières extractives, la matière colorante même vraisemblablement.

Nous venons de voir que l'*Eurotiopsis* exerce sur les matières constitutives du lait une action lente, qui s'arrête à un certain moment où le milieu est devenu trop défavorable à son existence. On peut cependant obtenir une transformation plus rapide et plus complète de la matière albuminoïde et la disparition totale du sucre. Il suffit d'introduire dans le lait une certaine quantité d'acide pour saturer l'alcalinité produite dès les premiers moments. Avec 05^{gr} p. 100 d'acide tartrique, la caséine, quoique précipitée, est redissoute assez rapidement, et au bout d'un mois environ, il ne reste plus que quelques grumeaux qui ont échappé à l'action du mycélium, tandis que le sucre a été complètement brûlé.

L'aspect de la végétation n'est alors en rien comparable à celui de la précédente. Il est le même que celui que l'on obtient avec les liquides artificiels : les organes respiratoires aériens sont très développés et la moisissure est complètement incolore; le liquide a pris une teinte brune sans passer par le rouge.

Les réactions qu'on obtient avec le liquide filtré sont assez différentes de celles du précédent; comme celui-ci, il est franchement alcalin, il passe entièrement à travers les filtres en terre poreuse et donne un léger dégagement gazeux avec les acides, mais sans précipiter à froid ni à chaud. Il ne précipite pas non plus avec l'acide acétique et le ferrocyanure de potassium, avec le tannin, le bichlorure de mercure, et ne donne

Digitized by Google

qu'un trouble peu abondant avec l'alcool. Il précipite abondamment avec le sous-acétate de plomb, le proto-nitrate de mercure, le réactif de Millon, qui, ajouté en excès, redissout le précipité et donne un liquide rouge.

Par conséquent, la caséine dissoute a été transformée presque complètement en peptone et en matières extractives brunes de plus en plus oxydées, jusqu'au carbonate d'ammoniaque.

Puique le développement de l'*Eurotiopsis* est favorisé par l'addition d'un peu d'acide, demandons-nous alors ce qui arrivera dans le cas d'un mélange de la moisissure avec le ferment lactique. Dans la lutte qui va s'établir entre les deux organismes, le premier possède des avantages considérables sur le second. Si on se rappelle, en effet, les propriétés dont il jouit vis-à-vis de l'acide lactique produit par son concurrent, et si on joint à cela qu'il est plus aérobie et d'une organisation supérieure, on ne peut s'étonner de le voir toujours triompher. Cependant, la lutte présente des phases variables assez curieuses pour être suivies de près.

Si les germes du ferment lactique sont peu nombreux, la moisissure a souvent le temps de se développer complètement avant que le lait ne soit coagulé par un excès d'acidité produit par le microbe; l'aspect de la végétation est alors identique à celui qui a été décrit pour le cas de la moisissure et du lait purs. L'acide lactique est brûlé au fur et à mesure de sa production, qui paraît augmenter même sensiblement la rapidité du développement de la moisissure; le sucre de lait disparaît plus vite et peut être entièrement consommé. Dans ce cas, la vie du ferment ne s'est pas traduite extérieurement d'une manière sensible; mais, à l'examen microscopique, on a la certitude qu'il s'est multiplié.

L'allure du développement du champignon étant toujours la même au début, il peut arriver que sa vie s'affaiblisse à un moment où le milieu de culture est encore propre au développement du microbe : celui-ci se multiplie alors plus rapidement, et d'alcalin qu'il était, le liquide devient acide;

Digitized by Google

par suite, la caséine ne tarde pas à se précipiter sous forme de grumeaux rouges. Les conditions de milieu étant changées, la moisissure, qui n'a pas cessé de vivre, s'organise pour cette nouvelle phase de la lutte. Aussi, voit-on bientôt apparaître à la surface du thalle rouge des tubes aériens formant une couche blanche; le champignon développe ses organes respiratoires sous l'influence de l'acidité.

Pendant cette période où il y a de l'acide lactique et du lactose, la moisissure ne doit pas s'attaquer beaucoup au sucre, car j'ai constaté, en la cultivant sur un liquide artificiel contenant un pareil mélange, que le sucre n'est consommé que lorsque l'acide fait presque complètement défaut. En présence du microbe, elle doit laisser à celui-ci le soin de lui préparer un aliment plus facile à digérer.

Après que le lactose a été complètement décomposé par le ferment lactique, le liquide redevient rapidement alcalin et la caséine précipitée est redissoute lentement.

Lorsque le ferment lactique, par suite d'un ensemencement copieux, se multiplie abondamment dès le début en produisant la coagulation du lait, la moisissure, qui ne redoute pas des proportions même considérables d'acide lactique, comme on l'a vu, se développe immédiatement sous la forme qu'elle prend en milieu acide. Elle ne produit pas de couleur rouge, et elle brûle l'acide lactique formé par le microbe tant qu'il reste du lactose à décomposer. La caséine est encore redissoute en grande partie, et le liquide, d'acide qu'il était, devient alcalin. Par conséquent, dans cette fermentation lactique, la moisissure joue un peu le rôle du carbonate de chaux que l'on ajoute pour empêcher une augmentation trop considérable de l'acidité du milieu, qui serait fatale au ferment, et pour favoriser aussi la transformation complète de la totalité du sucre contenu dans le lait.

Farine de blé. — Le milieu pâteux que l'on obtient en faisant un empois de farine à 5 p. 100 contient tous les élé-

Digitized by Google

ments propres au développement des moisissures. Ensemencé sur ce milieu, l'*Eurotiopsis* y forme d'abord des îlots d'un rouge presque aussi intense que sur le lait, et le développement se poursuit ensuite d'une manière identique. Comme l'empois d'amidon, l'empois de farine est liquéfié, et, bien que l'acidité soit nulle, la transformation de l'amidon est aussi lente que lorsque l'acidité est trop forte ; cela s'explique par ce que nous savons déjà sur l'action diastasique qui préside à cette transformation.

La matière albuminoïde, qui est une caséine végétale, subit probablement la même action que la caséine du lait; mais, dans ce cas, il n'est pas possible de la suivre. D'ailleurs, sa proportion étant plus faible dans la farine que dans le lait par rapport à la matière hydrocarbonée, la matière azotée est presque entièrement utilisée pour constituer les tissus de la plante. Aussi, lorsque après une liquéfaction presque complète de l'empois, on filtre le liquide, on ne peut constater, comme pour le lait, la présence d'une matière azotée, en quantité sensible, avec les réactifs employés précédemment. Ce liquide est coloré d'un rouge un peu plus vif que celui que fournit le lait, peut-être parce qu'il est moins alcalin; sa réaction est presque neutre, et il contient un peu de dextrine sans sucre réducteur.

Milieux artificiels. — Toutes les particularités du développement de l'*Eurotiopsis* que nous avons constatées pour le lait ou l'empois de farine, peuvent être observées sur des milieux analogues faits de toutes pièces. Si on prépare une solution artificielle de caséine, comme l'a indiqué M. Duclaux, en portant à 115° une solution au 1/1000e d'un phosphate alcalin (dans ce cas, il faut employer de préférence le phosphate de potasse) contenant de la caséine précipitée et pure, et qu'on y ajoute, avec une petite quantité d'un sel de magnésie, une matière hydrocarbonée non acide, de préférence de la mannite, du lactose ou de l'amidon, on obtient un lait ou un empois de

Digitized by Google

farine artificiels qui conduisent aux mêmes résultats que les milieux naturels. On peut employer dans les mêmes conditions le gluten, l'albumine de l'œuf ou l'albumine du sang.

Au lieu de faire agir la moisissure sur les matières albuminoïdes en présence d'une matière hydrocarbonée, on peut essayer de la faire pousser sur des milieux ne contenant que ces matières comme aliments organiques.

Si on prend de la caséine sèche en poudre et qu'on l'imbibe légèrement d'une solution minérale contenant du phosphate de potasse et du sulfate de magnésie, de façon qu'après stérilisation il n'y ait pas un excès de liquide, on obtient une sorte de plaque irrégulière de caséine, formée par l'agglutination des grains de matière azotée.

Après ensemencement de cette plaque en un point, le mycélium de la plante rayonne tout autour de ce point en pénétrant dans la couche nutritive, qui prend une couleur rouge intense, tandis que, comme végétation aérienne, il n'y a qu'un léger duvet blanchâtre de conidies. De nombreux périthèces remplis de spores se retrouvent noyés dans la masse du substratum comme le mycélium.

En même temps qu'elle rougit, la plaque de caséine, qui avait une consistance ferme et un peu élastique, se ramollit et perd son élasticité; traitée par l'eau, elle donne un liquide rouge contenant beaucoup de caséine dissoute.

La matière albuminoïde ne subit pas de transformation bien profonde; dans les mêmes conditions, le *Penicillium glaucum*, qui pousse très bien sur un pareil milieu, exerce sur elle une action beaucoup plus intense. La caséine est transformée en oxalate d'ammoniaque, qui cristallise en belles aiguilles arborescentes sur les parois du vase.

Avec le gluten, on obtient les mêmes résultats qu'avec la caséine; avec la fibrine, le développement de l'*Eurotiopsis* est un peu moins facile, tandis que l'albumine de l'œuf ou du sang permet à peine l'apparition de quelques filets rouges, autour desquels on trouve encore des périthèces remplis de spores.

Digitized by Google

La gélatine à 10 p. 100 permet la formation d'un léger voile mycélien, suffisant pour la liquéfier.

II

Nous avons vu que l'*Eurotiopsis* vivant sur le lait, le transforme en un liquide rouge sang et que les cellules constituant la couche de moisissure sont elles-mêmes très fortement pigmentées. Si on veut accentuer encore la production de ce pigment, on peut cultiver la plante sur du pain imbibé d'une quantité de lait insuffisante pour remplir toutes ses alvéoles. On a ainsi un substratum qui offre une très grande surface au développement de la moisissure; son mycélium pénètre rapidement dans toute la masse, où il trouve des conditions d'aération convenables, et bientôt les parois des cellules du pain, devenues d'un rouge intense, sont constituées presque exclusivement par l'enchevêtrement de ce mycélium.

En plongeant alors les morceaux de pain ou bien la moisissure développée sur le lait et essorée, dans l'alcool concentré, on voit la matière colorante se dissoudre en communiquant à l'alcool une magnifique coloration d'un rouge plus ou moins orangé.

La couleur du pigment n'est pas très fixe; au début de la vie de la plante, elle est d'un rouge sang, quelquefois un peu violacé, qui passe au rouge orangé de plus en plus terne si on laisse vieillir la culture.

La matière colorante dissoute par l'alcool n'est pas pure, car, avec elle, sont entrées en solution des matières grasses, des peptones, des matières extractives et sucrées. Il est très difficile, sinon impossible, d'éliminer toutes ces matières étrangères et d'obtenir le pigment à l'état de pureté.

Si, à sa dissolution dans l'alcool aqueux, on ajoute de l'alcool absolu ou de l'éther, on obtient un précipité de matières azotées qui entraîne avec lui le pigment, cette matière rouge ayant la propriété de se fixer fortement sur

Digitized by Google

toutes les matières albuminoïdes. On a déjà vu que le précipité de caséine produit par l'acide acétique dans le lait rouge est fortement coloré; une dissolution d'albumine, mélangée de teinture alcoolique rouge et coagulée par la chaleur, donne un coagulum qui retient toute la matière colorante, sans qu'on puisse l'extraire à nouveau. Les essais de teinture avec la laine ou la soie n'ont pas donné de résultats.

Avec une culture sur milieu albuminoïdique artificiel, contenant de l'albumine de l'œuf avec peu de mannite, on arrive à extraire un pigment plus pur. Le liquide rouge, un peu vineux dans ce cas, évaporé à sec à 50°, laisse un résidu qui, traité par l'alcool concentré, abandonne une assez grande quantité de matière colorante et peu de matières extractives. La moisissure, desséchée elle-même à 50° et plongée dans l'alcool, donne une nouvelle solution colorée. Après évaporation de ces liquides alcooliques, le résidu est privé des matières grasses par un traitement à l'éther, qui entraîne en même temps un peu de couleur rouge soluble dans la matière grasse; il se présente alors sous la forme de grumeaux d'un rouge très foncé, presque noir, sans traces de cristallisation. Il est difficilement soluble dans l'eau, plus facilement dans l'alcool concentré et même absolu, auquel il communique une couleur rouge très vif, plus brillante qu'avec l'eau.

Dissous dans l'alcool très aqueux, ce pigment, encore impur certainement, a présenté les propriétés suivantes (1) en outre des précédentes :

Traitée par l'ammoniaque, la couleur ne fait que changer d'éclat, tandis que la potasse ou la soude la font presque virer au jaune. Si l'on sature l'alcali par un acide, l'acide carbonique même, la couleur rouge réapparaît. Un léger excès d'acide n'altère pas la couleur, sauf l'acide nitrique, qui la

(1) Les propriétés du pigment de l'*Eurotiopsis* ont beaucoup d'analogie avec celles qui ont été indiquées par M. Laurent pour celui du bacille rouge de Kiel, et par M. le Dr Du Bois Saint-Sévrin pour celui du microbe de la sardine rouge.

Digitized by Google

jaunit. La lumière du soleil n'agit pas sensiblement sur elle en solution aqueuse ou alcoolique, mais le lait rouge prend assez rapidement une teinte jaune sale.

J'ai déjà dit que la couleur de ce pigment est dichroïque; la liqueur rouge présente de beaux reflets verdâtres comme les couleurs d'aniline.

On peut se demander maintenant, aux dépens de quelles matières et par quel mécanisme le champignon produit ce pigment.

La pigmentation des cultures a été signalée en diverses circonstances, mais toujours lorsque le milieu était très légèrement acide, neutre, ou légèrement alcalin; elle était d'autant plus intense que ce milieu contenait une plus forte proportion de matières albuminoïdes.

On connaît déjà un nombre important d'organismes producteurs d'un pigment rouge; parmi les microbes, on peut citer le ***Micrococcus prodigiosus,*** le bacille rouge de Kiel, étudié d'abord par M. Breunig, et ensuite par M. Laurent, le microbe de la morue ou de la sardine rouge, étudié par MM. Gayon et Carles, le Dr Le Dantec et le Dr Du Bois Saint-Séverin, etc.; parmi les moisissures, c'est principalement celles qui vivent en parasites sur les animaux qui jouissent de cette propriété, telles sont: l'***Epidermophyton Gallinæ,*** isolée par M. Duclaux et étudiée par M. Schutz et M. Mégnin, l'***Isaria densa*** de M. Giard ou ***Botrytis tenella*** de MM. Prilleux et Delacroix, divers champignons faviques étudiés par M. le Dr Sabrazès(1), etc., et tous ces organismes produisent d'autant plus de pigment que le milieu artificiel de culture est plus riche en matières albuminoïdes. D'ailleurs, la présence d'une matière hydrocarbonée n'est pas toujours nécessaire, d'après ce qu'on a vu, pour l'***Eurotiopsis*** cultivé sur la plaque de caséine.

Ces pigments paraissent donc dériver des matières albuminoïdes; peut-être existe-t-il une relation entre eux et la colora-

(1) M. le Dr Sabrazès a bien voulu rechercher si l'*Eurotiopsis* était doué de propriétés pathogènes; il n'a pu réussir à en manifester aucune.

Digitized by Google

tion rouge qu'elles donnent avec l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique concentrés et avec le réactif de Millon.

Quoi qu'il en soit, leur production par les cellules vivantes pourrait être rapportée soit à une action diastasique, soit à une oxydation. Je n'ai pu, jusqu'à présent, l'obtenir en dehors de la vie de la plante, et bien que ce ne soit pas toujours une raison suffisante pour écarter l'hypothèse d'une action diastasique, les observations suivantes s'expliquent mieux par un phénomène d'oxydation.

Tous les organismes producteurs du pigment rouge sont très aérobies, et, si on les cultive dans un milieu où l'accès de l'air n'est pas très facile, la pigmentation de ce milieu diminue considérablement ou disparaît complètement.

C'est aussi ce qui arrive avec l'*Eurotiopsis*, qui, cultivé sur un liquide ne contenant que des matières hydrocarbonées et minérales dans un matras Duclaux, fermé par un bouchon de caoutchouc et portant le système d'aération indiqué précédemment, se pigmente toujours très peu. On voit même, dans certains cas, quand on renouvelle l'atmosphère intérieure chargée de CO^2, la couche de moisissure, primitivement blanche, se colorer d'un jaune plus ou moins orangé, dans un espace de temps très court.

Lorsque la plante a trouvé des conditions d'aération plus parfaites, c'est au moment où l'aliment hydrocarboné fait défaut, lorsqu'elle consomme ses réserves de toute nature, que la coloration des cellules et du liquide devient maximum. Le pigment semble résulter alors de l'oxydation des matières protéiques que s'est fabriquées la plante de toutes pièces, et il est d'autant plus intense que la réaction du liquide est plus voisine de la neutralité. C'est le cas, notamment, des liquides où l'azote est fourni par les nitrates alcalins et principalement les nitrates de potasse ou de soude, qui, comme on l'a vu au commencement de ce travail, contribuent à une saturation rapide de l'acidité du liquide de culture.

L'influence de l'acidité a été signalée par divers auteurs

Digitized by Google

qui se sont occupés de ces pigments; on peut la rapprocher de la facilité plus grande avec laquelle certaines matières s'oxydent en milieux à réaction voisine de l'alcalinité.

En résumé, en étudiant l'action de l'*Eurotiopsis* sur les matières albuminoïdes, et notamment sur la caséine du lait, on a vu que les produits qui en résultent sont, d'une manière générale, les mêmes qu'avec d'autres moisissures, telles que le *Penicillium glaucum* ou l'*Aspergillus glaucus*, étudiées par M. Duclaux. Cependant, cette action s'arrête beaucoup plus vite avec le premier champignon qu'avec les derniers, parce qu'il ne produit pas, comme eux, de l'acide oxalique qui vient saturer l'alcalinité, funeste à la plante, du carbonate d'ammoniaque résultant de la combustion de la caséine.

Par contre, avec l'*Eurotiopsis*, il se forme, par un mécanisme qui paraît devoir être rapporté à une oxydation, aux dépens des matières albuminoïdes, fournies à la plante ou fabriquées par elle-même de toutes pièces, un pigment rouge intense, que ne produisent pas les moisissures vulgaires.

Digitized by Google

CONCLUSIONS

Des conclusions particulières ont été tirées à la fin des divers paragraphes de ce travail; je ne rappellerai que les principales en les accompagnant de quelques considérations générales.

L'*Eurotiopsis Gayoni* est un nouveau genre d'Ascomycètes qui se présente ordinairement sous sa forme parfaite comportant des périthèces et des conidies comme organes de reproduction.

Comme beaucoup de moisissures de sa famille, telles que l'*Aspergillus niger* ou le *Penicillium glaucum*, ce champignon se cultive sur des milieux artificiels; la composition minérale et azotée du liquide Raulin lui convient très bien.

Sa nutrition hydrocarbonée, comparée à celle de l'*Aspergillus niger* qui est la mieux connue, présente des différences notables. Certains corps, tels que l'alcool éthylique, la glycérine, la mannite, le lactose, qui ne sont des aliments pour l'*Aspergillus niger* que lorsqu'il est arrivé à l'état d'adulte, sont parfaitement utilisés par l'*Eurotiopsis* au moment de la germination des spores. Par contre, le saccharose, qui convient particulièrement à l'*Aspergillus niger*, et l'inuline sont complètement exclus de l'alimentation de l'*Eurotiopsis*.

Les aliments indirectement assimilables qui entrent dans son alimentation, ne sont consommés qu'après avoir subi une transformation diastasique analogue à celles qu'ils subissent de la part des autres cellules vivantes susceptibles de se nourrir des mêmes aliments. La connaissance de ce fait important et des produits de ces transformations physiologiques est donc confirmée une fois de plus pour la plupart des

Digitized by Google

aliments considérés; pour le lactose, son dédoublement préalable en glucose et galactose par une action diastasique, sans laquelle il ne pourrait être assimilé par une moisissure, se trouve démontrée ici pour la première fois avec certitude.

D'une manière générale, quel que soit l'aliment hydrocarboné qui lui a donné naissance, on peut manifester, en dehors de la vie de la plante, avec son liquide de culture ou avec son liquide cellulaire, toutes les actions diastasiques qu'elle exerce en se développant aux dépens de ses aliments hydrocarbonés indirectement assimilables. Ce qui est vrai pour l'*Eurotiopsis* s'applique très probablement de même à beaucoup d'autres champignons inférieurs.

Si l'on considère la grande variété des transformations diastasiques que les moisissures peuvent produire, il est bien difficile d'admettre que la présence d'une substance spéciale, d'une diastase possédant une individualité propre, est la cause de chacune de ces transformations.

Pour concilier cette hypothèse avec les faits déjà connus, d'abord ceux établis par M. Fernbach pour la sucrase, et ceux que j'ai indiqués pour l'*amylomaltase*, il faudrait qu'une même diastase présentât une double physionomie : la première dépendant de la nature de l'aliment à transformer, la seconde dépendant de la variété de la plante qui la produit. Or, ce ne sont pas là les caractères d'un corps chimiquement définissable, et d'ailleurs, on sait que les diastases n'ont pu être isolées à l'état de pureté; par suite, la théorie si complexe de leur individualité ne paraît plus admissible.

Au lieu de cette théorie qu'on a cherché trop souvent à généraliser outre mesure, il est plus simple et plus prudent, dans l'état actuel de la science, de considérer dans son ensemble la sécrétion individuelle de chaque organisme, et de la reconnaître capable d'exercer un certain nombre d'actions diastasiques déterminées, dépendant des exigences nutritives particulières de la plante.

Cette manière de voir concorde parfaitement avec les idées

Digitized by Google

nouvelles sur le mécanisme des transformations diastasiques, qui attribuent ces phénomènes à la mise en jeu d'une force, d'ordre physique plutôt que chimique, emmagasinée par des substances, de nature peut-être très variable, élaborées pendant la vie des cellules, et conservant comme un résidu de l'activité vitale de ces dernières (1).

Avec cette théorie, on comprend très bien qu'une même transformation diastasique soit influencée d'une façon différente par les agents physiques ou chimiques, et qu'elle présente un caractère spécial, à ce point de vue, pour chaque plante d'où elle dérive. Dans cet ordre d'idées, il serait intéressant de rechercher si toutes les actions diastasiques que peut exercer un organisme déterminé ne peuvent pas subir aussi de la part des mêmes agents des influences spécifiques, caractéristiques de cet organisme.

On comprend aussi, comme on l'a vu pour l'*Eurotiopsis*, que la fonction diastasigène ait un maximum atteint, non au moment où l'aliment hydrocarboné est épuisé, mais lorsque la plante a épuisé son activité vitale sur ses réserves.

Dans la nutrition hydrocarbonée de l'*Eurotiopsis*, comparée à celle de l'*Aspergillus niger*, on trouve encore une différence assez importante. Tandis qu'avec ce dernier champignon on voit apparaître l'acide oxalique comme produit intérimaire de la combustion, surtout lorsque l'oxygène de l'air fait défaut, avec l'*Eurotiopsis* on ne le retrouve jamais. Mais avec les sucres directement ou indirectement fermentescibles, dans les conditions où l'acide oxalique est produit plus abondamment par l'*Aspergillus niger*, la nutrition hydrocarbonée de l'*Eurotiopsis* subit une déviation qui se traduit par la fermentation alcoolique du sucre.

En exagérant les conditions où sa vie est gênée par la température et le manque d'oxygène, la plante arrive à

(1) Em. Bourquelot, *loc. cit.*
Maurice Arthus, *loc. cit.*

Digitized by Google

produire des quantités d'alcool supérieures à celles qu'on obtient avec les levures de mucor ou de certains saccharomyces, sans que sa constitution morphologique subisse une transformation importante.

L'*Eurotiopsis* est donc un trait-d'union, plus parfait que les autres champignons connus, entre les moisissures qui sont de purs agents de combustion et les levures dont le rôle principal est de produire la fermentation alcoolique du sucre.

Le caractère ferment chez l'*Eurotiopsis* est d'ailleurs d'une élasticité remarquable, car il peut varier facilement de 1 à 10.

Ces deux limites extrêmes sont relatives, la première, au cas des cultures en grande surface sur alcool, où le rapport $\frac{P}{p}$ du poids de l'aliment consommé au poids de plante produite est égal à $\frac{10}{4,4} = 2,27$; la deuxième, au cas d'une fermentation de sucre interverti dans les conditions indiquées page 91 où l'on a vu que le rapport $\frac{P}{p} = 25$ en moyenne.

L'*Eurotiopsis* présente une particularité curieuse dans son action sur les matières albuminoïdes, et qui ne se retrouve pas chez les autres champignons de sa famille, la production d'un pigment rouge intense.

Digitized by Google

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

P. DUHEM. — Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques..... 1

Dr P. CARLES. — Titrage industriel de l'acide tartrique..... 209

G. FAVREL. — Synthèses effectuées au moyen des éthers cyanacétiques 221

Dr H. BORDIER. — De la sensibilité électrique de la peau. — Recherches expérimentales sur les conditions physiques de son excitation et de son exploration..... . 263

J. LABORDE. — Recherches physiologiques sur une moisissure nouvelle : l'*Eurotiopsis Gayoni*..... 441

Bordeaux. — Impr. G. GOUNOUILHOU, rue Guiraude, 11.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

Digitized by Google

Widener Library
3 2044 090 859 240

Digitized by Google